

EINFLUSS VON UNIAxiaLEN DRUCKSPANNUNGEN
AUF DIE ELEKTROMODULATIONS-SPEKTREN
VON TRIGONALEM SELEN

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Physik
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

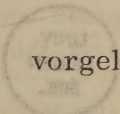
vorgelegt von
WERNER LINGELBACH
aus Marburg/Lahn

Marburg/Lahn 1974

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg (Lahn)

EINFLUSS VON UNIAxiaLEN DRUCKSPANNUNGEN
AUF DIE ELEKTROMODULATIONS-SPEKTREN
VON TRIGONALEM SELEN

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Physik
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

WERNER LINGELBACH
aus Marburg/Lahn

Marburg/Lahn 1974

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg (Lahn)



Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg/Lahn
als Dissertation angenommen am 1.11.1974

Tag der mündlichen Prüfung am 13.11.1974

Berichterstatter: Prof. Dr. G. Weiser

Mitberichterstatter: Prof. Dr. J. Stuke

Inhaltsverzeichnis

Seite

1. Einleitung.....	1
2. Experimentelles Verfahren.....	4
2.1 Vorbereitung der Messungen.....	4
2.2 Kühl- und Drucktechnik.....	6
2.3 Optik, Elektronik und Auswertung.....	9
3. Experimentelle Ergebnisse.....	11
3.1 Elektroreflexion unter uniaxialem Druck.....	11
3.1.1 Übergänge in H.....	13
3.1.2 Übergang in Z.....	18
3.2 Elektroabsorption unter uniaxialem Druck.....	19
3.3 Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse im Vergleich zu früheren Messungen.....	22
4. Verknüpfung zwischen Druck- und Temperaturkoeffizien- ten optischer Übergänge für das Se-Te-Gitter.....	27
4.1 Die verwendeten Dehnungskordinaten.....	31
4.1.1 Die kartesischen Dehnungskordinaten.....	31
4.1.2 Die Dehnungen der makroskopischen Gitter- parameter.....	32
4.1.3 Die inneren Dehnungen.....	33
4.1.4 Die Dehnungen der mikroskopischen Gitter- parameter.....	37
4.2 Auswertung der Temperaturkoeffizienten.....	38
4.3 Auswertung der Druckkoeffizienten.....	40
4.4 Ausblick auf die Diskussion der gemessenen Druckkoeffizienten.....	42
4.5 Berechnung der Relaxationskonstanten für den Radius der Se-Te-ketten.....	43
4.5.1 Die verwendeten Gittermodelle.....	45
4.5.2 Ergebnisse.....	46
4.5.3 Konsistenz der Ergebnisse mit dem Experiment....	49

4.5.4	Korrektur der Ergebnisse.....	51
a.	Die Relaxationskonstanten von Tellur.....	51
b.	Die Relaxationskonstanten von Selen.....	52
4.6	Temperaturabhängigkeit der thermischen Ausdehnungs- koeffizienten des Se-Te-Gitters.....	53
4.6.1	Quasiharmonische Näherung.....	54
4.6.2	Die gemessenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten...	55
4.6.3	Beschreibung des zur Anpassung verwendeten Modells....	58
4.6.4	Anpassung der Temperaturabhängigkeit der thermi- schen Ausdehnungskoeffizienten.....	61
4.6.5	Thermische Ausdehnungskoeffizienten der inneren Dehnungen.....	63
4.7	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	64
5.	Diskussion der experimentellen Ergebnisse.....	66
5.1	Die makroskopischen Deformationspotentiale.....	66
5.1.1	Ergebnisse.....	66
5.1.2	Vergleich zu Ergebnissen für das direkte Gap von Tellur.....	68
a.	Ergebnisse aus Messungen unter uniaxialem Druck...	68
b.	Ergebnisse aus Rechnungen in erweiterter Hückel-Theorie.....	69
c.	Ergebnisse für die Temperaturabhängigkeit.....	70
d.	Ergebnisse aus Leitfähigkeitsmessungen an Se-Te-Mischkristallen.....	71
5.2	Vergleich der Temperatur- und Druckverschiebungen der optischen Übergänge von Selen.....	72
5.2.1	Temperaturabhängigkeit des Dilatationsterms.....	73
5.2.2	Temperaturabhängigkeit des Elektron-Phonon- Kopplungsterms.....	74
5.2.3	Anpassung der Temperaturverschiebungen.....	76
5.2.4	Bestimmung der Deformationspotentiale für die inneren Dehnungen.....	81
5.2.5	Deutung der Temperaturverschiebungen der optischen Übergänge.....	81
5.3	Einfluß der mikroskopischen Gitterparameter auf die Energien der optischen Übergänge.....	83
5.3.1	Die mikroskopischen Deformationspotentiale.....	84
5.3.2	Beschreibung des zur Deutung verwendeten Modells.....	85

5.3.3	Deutung der Dilatationseffekte.....	86
a.	Deformationspotentiale.....	86
b.	Druckverschiebungen.....	88
c.	Temperaturverschiebungen.....	89
5.4	Die nichtlineare Druckverschiebung des Spektrums bei 2 eV.....	91
5.4.1	Nichtlineare Druckeffekte.....	91
5.4.2	Deutung der beobachteten Druckverschiebung.....	93
5.5	Schlußbetrachtung.....	96
6.	Anhang.....	98
6.1	Thermodynamische Theorie innerer Dehnungen von BARRON, GIBBONS und MUNN in Anwendung auf das Se-Te-Gitter.....	98
6.2	Thermische Gitterausdehnung in quasiharmonischer Näherung.....	103
	Literaturverzeichnis.....	107

Zusammenfassung

Die Energien des indirekten Gaps und der direkten optischen Übergänge in den Punkten H und Z der Brillouin-Zone von trigonalem Selen wurden in Abhängigkeit von uniaxialen Druckspannungen parallel und senkrecht zur c-Achse bis zu 400 bar untersucht. Es wurde die hochauflösende Methode der Elektromodulation bei Temperaturen zwischen 30 und 145 K angewendet.

Alle untersuchten Übergänge verschieben sich bei Druckspannungen X parallel zur c-Achse ($X_{||c}$) linear in X zu höheren Energien. Bei $X_{\perp c}$ ergibt sich ein entgegengesetztes Verhalten, wobei das Elektroreflexions-Spektrum im Spektralbereich des direkten Gaps in H einen nichtlinearen Anteil der Druckverschiebung zeigt und sich gleichzeitig verbreitert. Die Nichtlinearität wird auf eine Symmetrie-Aufspaltung des Leitungsbandes in H zurückgeführt; die Verbreiterung des Spektrums läßt darauf schließen, daß das Valenzband von Selen in der Umgebung des Punktes H wie beim isomorphen Tellur höckerförmig strukturiert ist. Alternativen zu dieser Deutung werden aufgezeigt.

Die linearen Druckverschiebungen werden im Vergleich zu den entsprechenden Temperaturverschiebungen analysiert. Dies erfordert detaillierte Untersuchungen über die Verknüpfung der Druck- und Temperaturkoeffizienten unter Berücksichtigung der inneren Dehnungsfreiheitsgrade des Se-Te-Gitters, über die inneren elastischen Eigenschaften und über die Temperaturabhängigkeit der thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der Elektron-Phonon-Wechselwirkungsenergie. Dabei zeigt sich, daß der Einfluß von Gitterdilatationen auf die Energien der optischen Übergänge bei konstanter Temperatur durch makroskopische Deformationspotentiale ε_a^m und ε_c^m beschrieben werden kann, während bei Temperaturänderungen zusätzlich ein Dilatationsbeitrag der inneren Dehnungen von Bedeutung ist, der von der thermischen Ausdehnung der Ketten-Parameter bei konstantem makroskopischem Dehnungszustand herrührt. Die zugehörigen Deformationspotentiale ε_R^i werden durch theoretische Anpassung der Temperaturverschiebungen abgeschätzt, deren Verhal-

ten gleichzeitig erklärt werden kann. Die Kenntnis von E_a^m , E_c^m und E_R^i ermöglicht die Bestimmung von Deformationspotentialen für Dehnungen der mikroskopischen Gitterparameter, die an Hand eines Molekül-Orbital-Modells für die Elektronenzustände von Selen diskutiert werden. Dabei ergibt sich, daß das Valenzband zwischen den Symmetrie-Punkten H und Z bei Zunahme der elektronischen Kopplung zwischen den Selen-Ketten energetisch angehoben wird, während die Kopplung innerhalb der Ketten vor allem die Struktur des Leitungsbandes beeinträchtigt. Die unterschiedlichen Druck- und Temperaturverschiebungen der untersuchten optischen Übergänge lassen sich mit diesem Ergebnis im Rahmen des Bändermodells qualitativ verstehen. Analogien zu den Eigenschaften des direkten Halbleiters Tellur und die Unterschiede zum Verhalten kubischer Kristalle werden erörtert.

1. Einleitung

Untersuchungen des Einflusses uniaxialer elastischer Deformation auf optische Spektren können wesentlich zum Verständnis elektronischer und gitterdynamischer Eigenschaften von Halbleitern beitragen [1]. Aufspaltungen von Strukturen auf Grund vermindelter Kristallsymmetrie erlauben Rückschlüsse auf die Symmetrie der zugeordneten kritischen Punkte, ihre durch Gitterdilatation verursachten energetischen Verschiebungen ermöglichen einen Vergleich mit berechneten Deformationspotentialen oder Grüneisenparametern für Gittermoden und können damit als Test der den Rechnungen zugrunde liegenden Modelle dienen.

Zur Analyse von Bandstrukturen erwies sich dabei die hochauflösende Modulationstechnik als geeignetes Hilfsmittel. Man verwendet entweder direkt Druck als Modulationsparameter [2] oder mißt unter statischer uniaxialer Belastung bei gleichzeitiger periodischer Änderung einer zusätzlichen äußeren Störung, z.B. der Wellenlänge des Lichts [3], eines elektrischen Feldes [4] oder auch überlagerter Druckspannungen [5].

Standen zunächst vor allem die hochsymmetrischen kubischen Kristalle im Vordergrund des Interesses, so wird diese Methode auch zunehmend auf Halbleiter niedriger Symmetrie angewandt [1]. Zuordnungen von Punkten in der Brillouinzone (BZ) lassen sich hier schwieriger ableiten [6,7], da Zustandsentartungen durch Kristallfeld- und Spin-Bahn-Aufspaltung ; bereits weitgehend aufgehoben sind.

Bei trigonalem Selen scheint es möglich, durch optische Messungen unter Druck die teilweise ungewöhnliche Temperaturverschiebung von optischen Übergängen aufzuklären, deren Symmetrie durch Polarisationsauswahlregeln identifiziert werden konnte [8-11]. Die Anregungsenergien der von den Valenzbändern

im Punkt H der BZ ausgehenden Übergänge zeigen bei tiefen Temperaturen einen positiven Temperaturkoeffizienten und haben oberhalb etwa 100 K nahezu konstante Energie, während sich der Bandabstand im Punkt Z zunächst kaum ändert und bei höheren Temperaturen abnimmt [10,11]. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten wäre ein hohes Deformationspotential des Valenzbandmaximums in H, das die Übergangsenergien in Z nicht beeinflusst. Übereinstimmend damit beobachtete TUOMI in Wellenlängenmodulierter-Reflexion unter statischer uniaxialer Kompression senkrecht und parallel zur c-Achse überraschend starke Druckverschiebungen des direkten Gaps in H [12]. Eine Erklärung des Temperaturverlaufs des indirekten und des direkten Gaps scheint durch die mit der Temperatur wachsende Population der verschiedenen Phononenzweige möglich [11], die bei anisotropen Medien i.a. verhältnismäßig starke und anisotrope Gitterdilatationen hervorruft [13].

Es erscheint daher lohnend, die Messungen von TUOMI auf weitere Übergänge auszudehnen, wozu sich die Methode der Elektromodulation anbietet [14], die bereits sehr erfolgreich zum Verständnis der Bandstruktur von trigonalem Selen beitrug [10,11,15]. Gleichzeitig ergibt sich eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der aus Leitungs- und Valenzband kombinierten Deformationspotentiale in H, wobei die nichtlineare Verschiebung der direkten Übergänge in H bei Druckspannungen senkrecht zur c-Achse von besonderem Interesse ist [12]. Weiterhin erwartet man Aufschlüsse über das Verhalten der am indirekten Übergang von H nach Z beteiligten Phononen in κ unter Druck, die in Elektroabsorption sehr gut aufgelöst werden können [11,16].

Diese Überlegungen gaben den Anstoß zu den vorliegenden Untersuchungen über den Einfluß von uniaxialem Druck auf die Elektrofreflexions- und -absorptionsspektren von trigonalem Selen. Nach der Beschreibung des experimentellen Verfahrens (Kap. 2) werden in Kapitel 3 die Meßergebnisse geschildert und mit Resultaten früherer Arbeiten verglichen. Kapitel 4 bringt die theoretischen Voraussetzungen zum Verständnis der Druck- und

Temperaturverschiebungen der untersuchten optischen Übergänge. Es wird die Verknüpfung zwischen Temperatur- und Druckkoeffizienten unter Berücksichtigung der inneren Dehnungsfreiheitsgrade des Selengitters hergeleitet und mit Mitteln der Gitter- und Thermodynamik analysiert, die im Anhang (Kap. 6) zusammengefaßt sind. In Kapitel 5 werden diese Betrachtungen zur Berechnung und Deutung der makroskopischen und mikroskopischen Deformationspotentiale und zur Erklärung der unterschiedlichen Temperaturverschiebungen der untersuchten Übergänge herangezogen. Nach der Behandlung dieser Themen wird die nichtlineare Druckverschiebung des direkten Gaps in II bei Druckspannungen senkrecht zur c-Achse im Rahmen des Bündelmodells diskutiert.

2. Experimentelles Verfahren

2.1 Vorbereitung der Messungen

Die Experimente wurden an aus der Dampfphase gewachsenen Selen-Einkristallen [17] von einigen 100 μm Dicke durchgeführt, die sich wegen ihrer guten Oberflächen zur Untersuchung der Elektroreflexion und -absorption als besonders geeignet erwiesen hatten [10,11]. Die in unregelmäßiger Form vorliegenden Kristallplättchen wurden optisch auf ± 2 Grad ausgerichtet, mit einer Ätzsäure (wässrige Na_2S -Lösung) in Quader mit durchschnittlichen Abmessungen von $7 \times 2 \times 0.4 \text{ mm}^3$ geschnitten und ihre Enden anschließend in Kupferdeckelchen eingeklebt (Epoxy-Harz), über die Druck in Richtung der Längsachse der Quader übertragen werden sollte. Wegen des hinreichend großen Verhältnisses der longitudinalen zur transversalen Kristallabmessung konnte angenommen werden, daß sich zwischen den eingeklebten Kristallenden in der Mitte der Proben bei Belastung eine annähernd homogene Druckverteilung einstellte.

In Abbildung 2.1 sind die Arbeitsgänge bei der Vorbereitung der Messungen im einzelnen dargestellt. Die Kristalle wurden zunächst durch Aufdampfen von Gold mit zwei Flachenelektroden im Abstand von etwa 0.8 mm versehen (Teilbild a) und dann zu ihrer Ausrichtung auf einem Goniometerkopf befestigt (Teilbild b). Dieser war auf einer axial drehbar gelagerten Halterung angebracht, deren Winkелеinstellung sich auf 0.1 Grad genau ablesen ließ, und die passend auf eine Ätzsäure oder die in Teilbild c skizzierte Vorrichtung zur Anbringung der Kupferdeckelchen montiert werden konnte.

Diese Vorrichtung besteht aus einem senkrecht zur Achse der aufmontierten Goniometerkopfhalterung angeordneten Metallzylinder, in dem über eine Schraubenfeder ein genau eingepaßter Stempel geführt ist, der das mit Kleber eingegossene Kupferdeckelchen trägt und in vertikaler Richtung gegen die Druckfläche des am Goniometerkopf befestigten Selenquaders angedrückt und nach

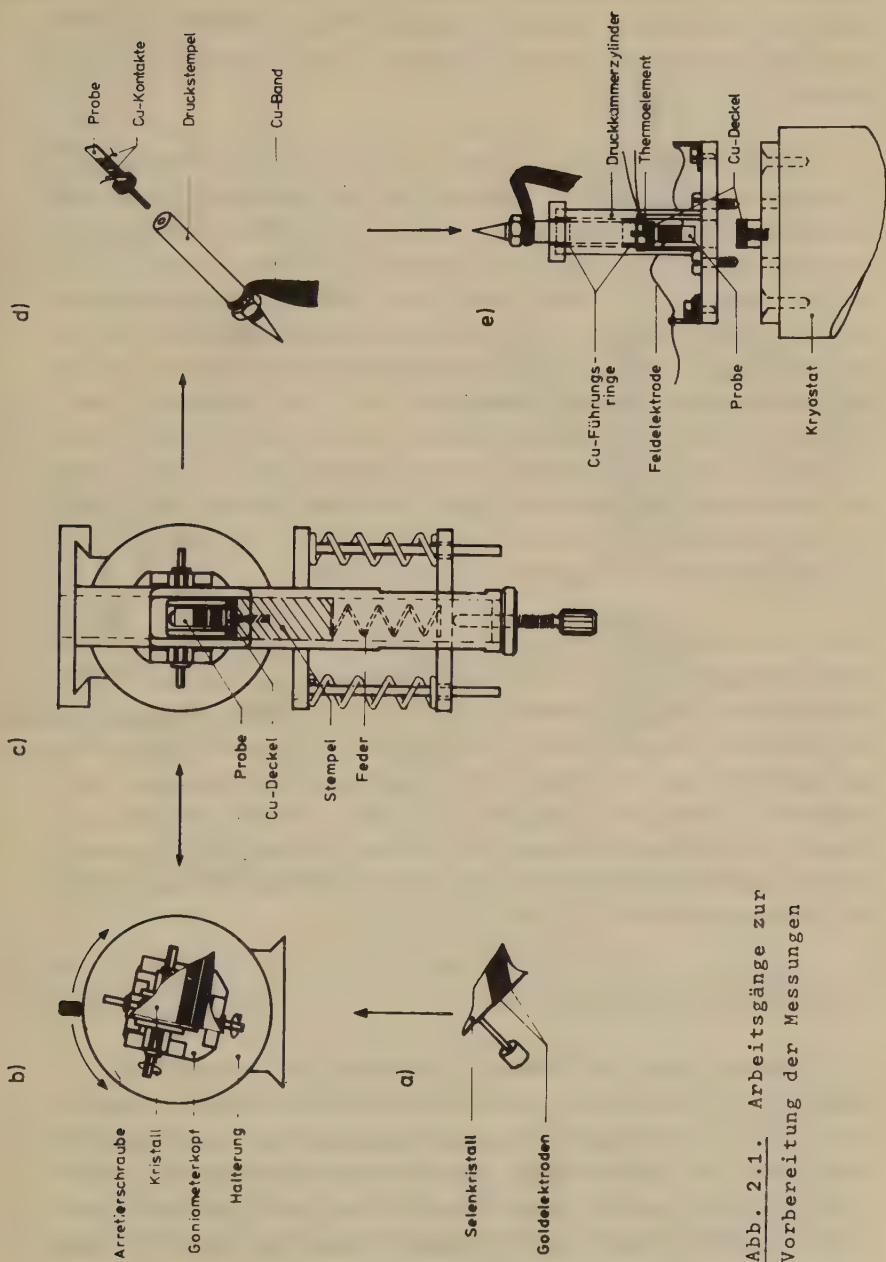


Abb. 2.1. Arbeitsgänge zur Vorbereitung der Messungen

Trocknen des Klebers wieder abgesenkt werden kann. Das Führungsrohr für den Stempel legt die spätere Druckrichtung fest und kann damit gleichzeitig zum Ausrichten der Kristalle verwendet werden.

Dazu wurde die Kristallhalterung in Teilbild b zunächst an der Apparatur in Teilbild c befestigt und die c-Achse des Selenplättchens entweder senkrecht (Druck in [1000]-Richtung) oder parallel (Druck in [0001]-Richtung) zur Längsachse des Führungsrohres eingestellt. Dies konnte unter dem Mikroskop durchgeführt werden, da die c-Achse von trigonalem Selen mit bloßem Auge zu erkennen ist. Das Ausrichten bezüglich der beiden übrigen Raumrichtungen geschah mit Hilfe eines **senkrecht zum Führungsrohr** einfallenden Laserstrahls in der Weise, daß das an der Kristalloberfläche reflektierte Lichtbündel bei axialer Drehung der Goniometerkopfhalterung seine Richtung beibehielt. Die reflektierende Oberfläche liegt dann parallel zur Längsachse des Führungsrohres, der späteren Druckrichtung.

Nach der Ausrichtung konnte der Kristall mit der Ätzsäge zu- rechtgeschnitten und anschließend mit den Kupferdeckelchen versehen werden, wobei zunächst nur ein Probenende eingeklebt wurde (Teilbild c). Die Probe wurde dann mit kurzen Kupferdrähten kontaktiert und auf einem etwa 3 cm langen Druckstempel aus Edelstahl angebracht (Teilbild d), unter dessen Belastung das freie Kristallende während des Einbaus in die Druckapparatur in ein zweites Kupferdeckelchen eingeklebt wurde, das direkt am Kryostaten befestigt war (Teilbild e).

2.2 Kühl- und Drucktechnik

Zur Messung stand ein Verdampferkryostat mit automatischer Temperaturregelung ($\Delta T \ll 1K$) zur Verfügung, an dessen Kühlkörper die in Teilbild e (Abb. 2.1) dargestellte Druckkammer mit der Probe befestigt wurde, wodurch sich eine mögliche Verformung der gegen mechanische Beanspruchung sehr empfindlichen Kristallplättchen bei ihrem Einbau verhindern ließ. Der Druckstempel, die Innenseite des Druckkammerzylinders und die Cu-

- a Mikrometerschraube
- b Distanzschrauben
- c Schneidenlager
- d Vakuumkammer
- e Zugfeder
- f Kontakt
- g Kühlbänder
- h Ausgleichsmasse
- i Schneidenlager
- j Hebelarm
- k Druckstempel
- l Kühlabschirmung

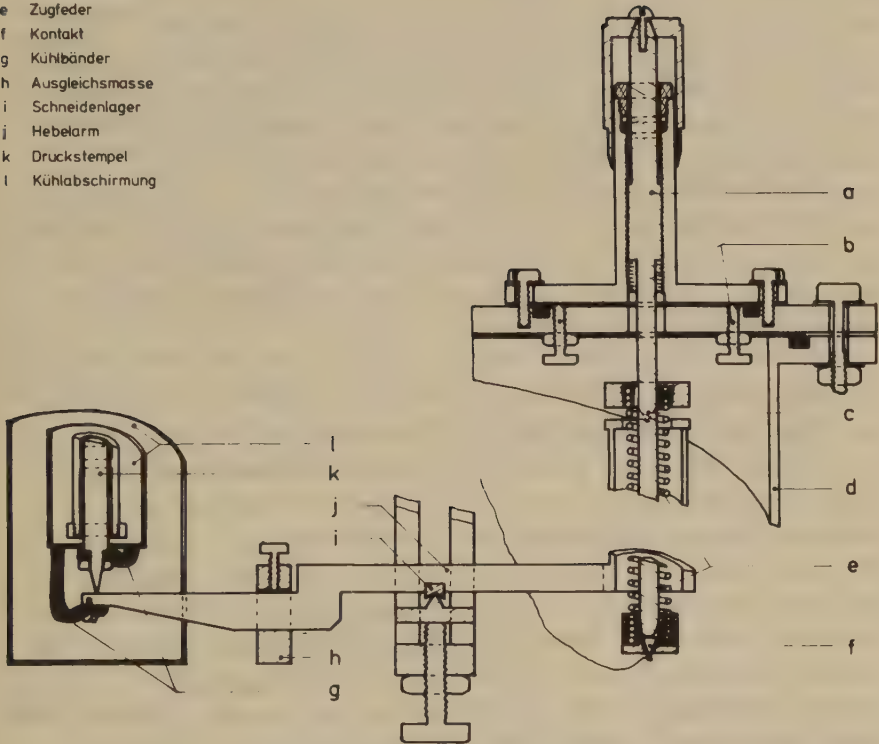


Abb. 2.2. Schematische Darstellung der Druckapparatur

Führungsringe waren sorgfältig aneinandergespaßt und poliert, so daß eine auf den Stempel ausgeübte Kraft direkt auf die Probe wirkte.

Abbildung 2.2 zeigt die Vorrichtung zur Druckübertragung, deren wichtigsten Teile aus Edelstahl gefertigt waren. Die Kraft wurde mit Hilfe einer Mikrometerschraube a durch Dehnung einer kalibrierten Zugfeder e erzeugt und außerhalb der Vakuumkammer d an einer in 1/100 mm geteilten Mikrometerskala gemessen. Die Feder e

wirkte über zwei Schneiden c auf einen Hebelarm j, der zur Vermeidung von Reibungsverlusten ebenfalls auf einer vertikal verschiebbaren Schneide i gelagert war. Zur Kompensation des Federgewichtes wurde auf dem Hebelarm eine Ausgleichsmasse h so arretiert, daß bei ungedehnter Feder etwa 20 p auf der Probe lasteten. Die entsprechende Nulleinstellung der Mikrometerschraube wurde bei Aufleuchten einer über den Berührungskontakt f geschalteten Glühlampe abgelesen. Die maximal angewendete Kraft von 2kp ergab eine Federdehnung von 2.2 cm. Unterstellt man dabei eine Nullverschiebung um 0.5 mm, hervorgerufen durch Kontraktion vor allem der Selenprobe, so bedeutet dies eine Ableseungenauigkeit von etwa 2%. Nach Entlastung ergab sich exakt die ursprüngliche Mikrometereinstellung bei 20 p.

Die Temperatur der Feder e erniedrigte sich während der Messung auf Grund des Wärmekontaktes zum Kryostaten nur um etwa 10 K, so daß eine Korrektur ihrer bei 20 C durchgeführten Eichung nicht erforderlich war. Zur Kompensation der bei wachsender Kraftübertragung zunehmenden Wärmezufuhr über die Spitze des Druckstempels k zur Probe waren der Stempel selbst und das Ende des Hebelarmes über je ein elastisches Kühlband g mit dem Kältereservoir verbunden. Temperaturkonstanz ließ sich durch ein am unteren Kupferdeckelchen befestigtes AuFe-Chromel- oder NiCr-Konstantan-Thermoelement nachweisen und bestätigte sich bei Messungen unter uniaxialem Druck parallel zur c-Achse durch die trotz ihrer starken Temperaturabhängigkeit [10] konstant bleibenden Amplituden der Elektroreflexions-Peaks, in Übereinstimmung mit den in direktem Kontakt zur Kühlflüssigkeit durchgeführten Messungen von TUOMI [12]. Allerdings zeigte das Thermoelement stets eine um (10-15) K höhere Temperatur an als die Meßfühler am Kryostaten. Für die 0.8 mm breiten Probenflächen zwischen den Goldelektroden wurde deshalb ein Mittelwert angenommen. Ohne zu großen He-Verbrauch konnten Temperaturen bis zu 30 K eingestellt werden.

2.3 Optik, Elektronik und Auswertung

Das optische System der Meßanordnung (Abb. 2.3) bestand aus Xe-Bogenlampe (XBO 450W), Prismendoppelmonochromator (ZEISS MM12), Kalkspatpolarisator und Photomultiplier (VALVO XP1002) und wurde gegenüber [18] durch einen Spalt mit variabler Höhe und Breite in der Bildebene der Probe ergänzt, um Randgebiete inhomogener Druckverteilungen ausblenden zu können. Die zur Messung genutzte Probenfläche zwischen den Goldelektroden hatte durchschnittliche Abmessungen von $1.5 \times 0.8 \text{ mm}^2$.

Die Intensität I des vom Kristall durchgelassenen (Elektroabsorption) oder reflektierten (Elektroreflexion) Lichts wurde mit einem Elektrometer (Keithley 610B) und der durch das elektrische Feld an der Probe ($\nu \approx 1 \text{ kHz}$) schwach modulierte Anteil ΔI mit einem Lock-in-Verstärker (PAR 121) nachgewiesen. Beide

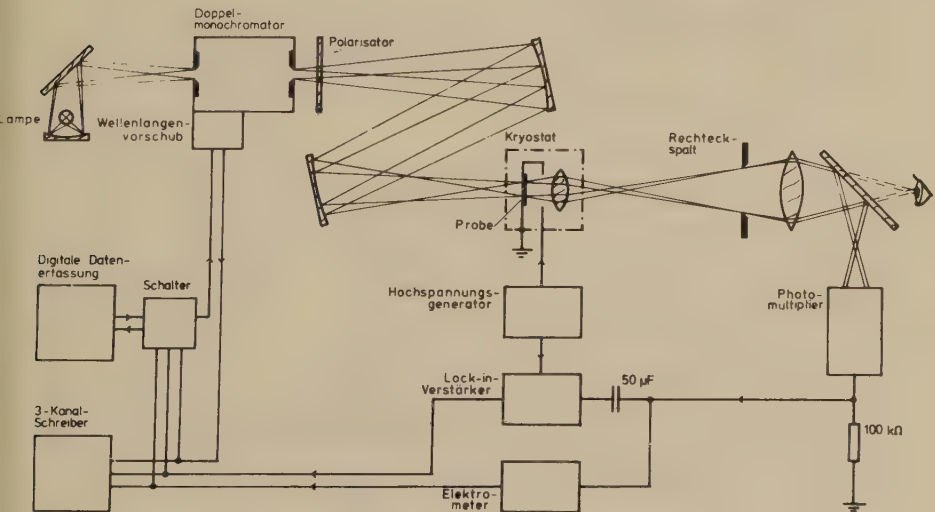


Abb. 2.3. Blockdiagramm der Meßanordnung (Elektroabsorption)

Werte wurden digital gespeichert [17]. Ein Steuerimpuls an den Wellenlängenvorschub des Monochromators führte danach automatisch zur Einstellung des nächsten Meßpunktes. Falls im Text nicht besonders vermerkt wurde die Änderung ΔI der Lichtintensität bei der doppelten Frequenz des angelegten sinusförmigen elektrischen Feldes gemessen. Bei Selen tritt wegen der piezoelektrischen Eigenschaften des Gitters auch ein Signal in der Grundfrequenz auf [10].

Zur Bestimmung der Druckverschiebungen wurde bei jeder Druckeinstellung das gesamte Elektroreflexions- bzw. -absorptionsspektrum ausgemessen und nach $\Delta R/R = \Delta I/I$ bzw. $\Delta \alpha = -\frac{1}{d} \Delta I/I$ [11] berechnet (R: Reflexionsvermögen, α : Absorptionskoeffizient, d: Probendicke).

3. Experimentelle Ergebnisse

3.1 Elektroreflexion unter uniaxialem Druck

Die Elektroreflexionsspektren von trigonalem Selen zeigen bei 2 eV und 3 eV scharfe Strukturen, die auf Grund ihrer Polarisation und ihrer Temperaturabhängigkeit in Übereinstimmung mit Bandstrukturrechnungen [19-21] den Punkten H und Z der BZ (Abb. 3.1a) zugeordnet wurden [10]. Abbildung 3.1b faßt die beobachteten Übergänge sowie ihre Auswahlregeln und Energiedifferenzen in einem Termschema zusammen. Bei den Untersuchungen unter uniaxialem Druck interessiert vor allem der Einfluß auf die stärksten Strukturen bei 1.95 und 3.10 eV, die den Bandabstand in H und in Z angeben.

Abb. 3.1a. Brillouinzone von trigonalem Selen mit den Symmetriepunkten H, Z, Γ und K

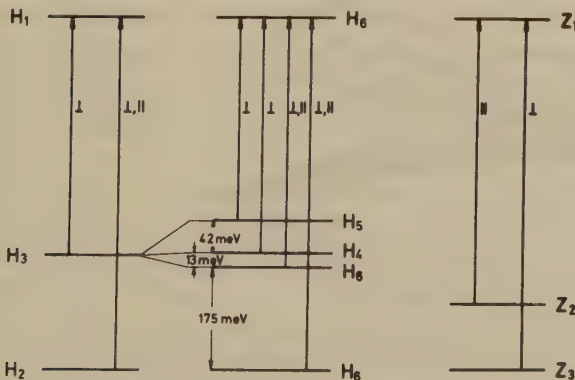
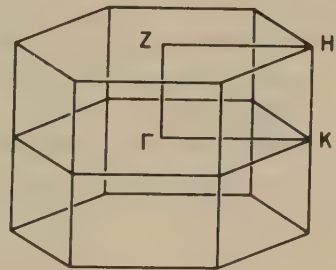


Abb. 3.1b. Termschema von trigonalem Selen in H und Z (nach [10]). Die Termleiter in der Mitte entsteht durch Spin-Bahn-Aufspaltung der Zustände in H. Z_1 und Z_2 sind einfache Zustände, die sich bei Berücksichtigung des Spins nach der Darstellung Z_6 transformieren

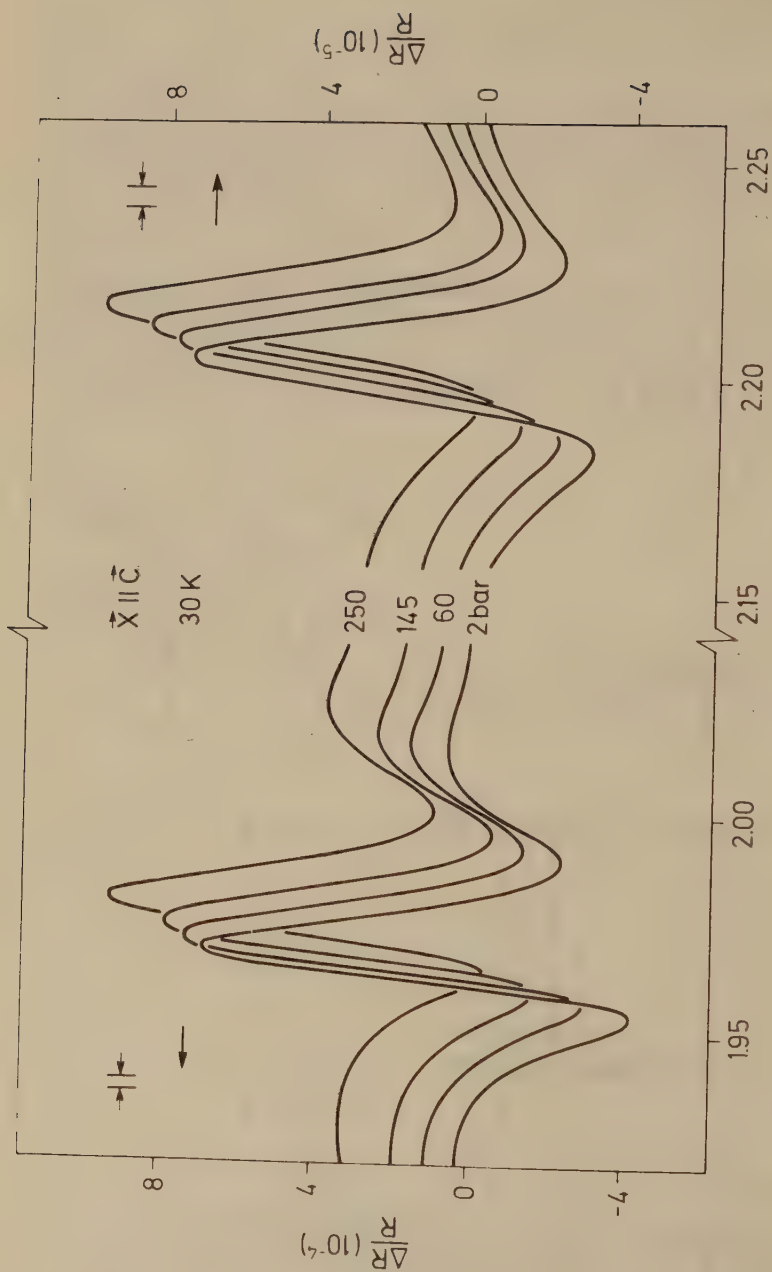


Abb. 3.2. Elektroreflexion von trigonalem Selen im Spektralbereich der direkten Kante in Abhängigkeit von Druckspannungen X parallel zur c-Achse. Die Spektren sind proportional zum angewendeten Druck vertikal verschoben.

3.1.1 Übergänge in H

In Abbildung 3.2 ist das Spektrum bei 2 eV für senkrecht zur c-Achse polarisiertes Licht ($E \perp c$) mit Druckspannungen X in [0001]-Richtung ($X \parallel c$) als Parameter dargestellt. Die Kurvenschar links gibt Aufschluß über die Druckabhängigkeit der Übergänge aus den obersten drei durch Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgespaltenen Valenzbänden, wobei der erste negative Peak jeweils dem direkten Gap ($H_{5V} - H_{6C}$) zuzuordnen ist. Die Kurven bei 2.2 eV entsprechen Anregungen aus dem aus H_2 hervorgehenden durch das Kristallfeld abgespaltenen H_{6V} -Zustand (s. Abb. 3.1b). Zunehmender Druck $X \parallel c$ verschiebt diese Übergänge zu höheren Energien. Änderungen der Kristallfeld- und der Spinbahn-Aufspaltung des Valenzbandes sind im untersuchten Druckbereich bis zu 300 bar nicht festzustellen, denn der Abstand zwischen den Strukturen in Abbildung 3.2 bleibt ungefähr konstant. Auch die Amplituden und Halbwertsbreiten der einzelnen Peaks ändern sich nicht wesentlich. Die Spektren sind jeweils proportional zum Druck X vertikal verschoben eingezeichnet. In dieser Auftragung wird wegen der Konstanz der Amplituden deutlich, daß die Übergangsenergien E linear in X zunehmen (Druckkoeffizient: $\frac{\partial E}{\partial X} = 1.7 \times 10^{-11} \text{ eV cm}^2/\text{dyn}$).

Bei Druckspannungen in [10-10]-Richtung finden wir eine Verschiebung der Spektren zu kleinerer Energie (Abb. 3.3), wobei die Breite des ersten negativen Peaks bei 1.96 eV (80 K) zunimmt und sich bei höheren Drucken eine Aufspaltung des zugeordneten Übergangs $H_{5V} - H_{6C}$ andeutet (Markierungen E_0 und E'_0 in Abb. 3.3). Dieser Effekt konnte nicht eindeutiger aufgelöst werden, da die Selenkristalle bei Spannungen $X \perp c$ oberhalb 200 bar plastisch verformt werden, er zeigte sich aber auch im Signal in der Grundfrequenz des angelegten elektrischen Feldes, das wegen der piezoelektrischen Eigenschaften von Selen einer Druckmodulation entspricht [10]. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Wellenlängen-Modulations-Messungen unter Druck von TUOMI beobachten wir im untersuchten Druckbereich keine wesentlichen Änderungen der Amplituden der Elektrofreflexi-

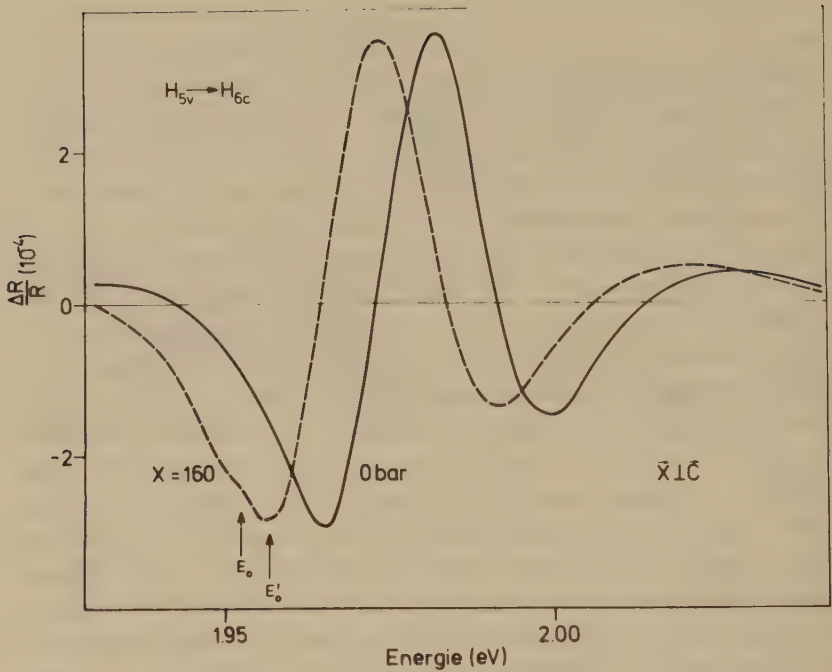


Abb. 3.3. Einfluß von uniaxialem Druck X senkrecht zur c -Achse auf das Elektroflektronspektrum bei 2 eV

ons-Peaks. Dagegen ergibt sich wie bei TUOMI ein nichtlinearer Anteil der Energieverschiebung des Peaks E'_0 und der nachfolgenden Oszillationen. Dies zeigt Abbildung 3.4, in der die bei 80 K für beide Druckrichtungen gemessenen Verschiebungen der direkten Übergänge in H zusammengestellt sind. Mit zunehmenden höheren Drucken $X \perp c$ nimmt die Änderung der Energie E'_0 ab. Die Struktur E_0 liegt etwa auf der linearen Extrapolation der Meßkurve bei $X \rightarrow 0$ bar (strichpunktierte Gerade in Abb. 3.4), die mit $\frac{\partial E}{\partial X} = -6.5 \cdot 10^{-11} \text{ eV cm}^2/\text{dyn}$ abfällt. Ähnlich verhält sich der Übergang $H_{6y} - H_{6c}$ bei 2.2 eV unter Druckspannungen senkrecht zur c -Achse ($\frac{\partial E}{\partial X} = -7 \cdot 10^{-11} \text{ eV cm}^2/\text{dyn}$). Eine gleichzeitige Strukturänderung

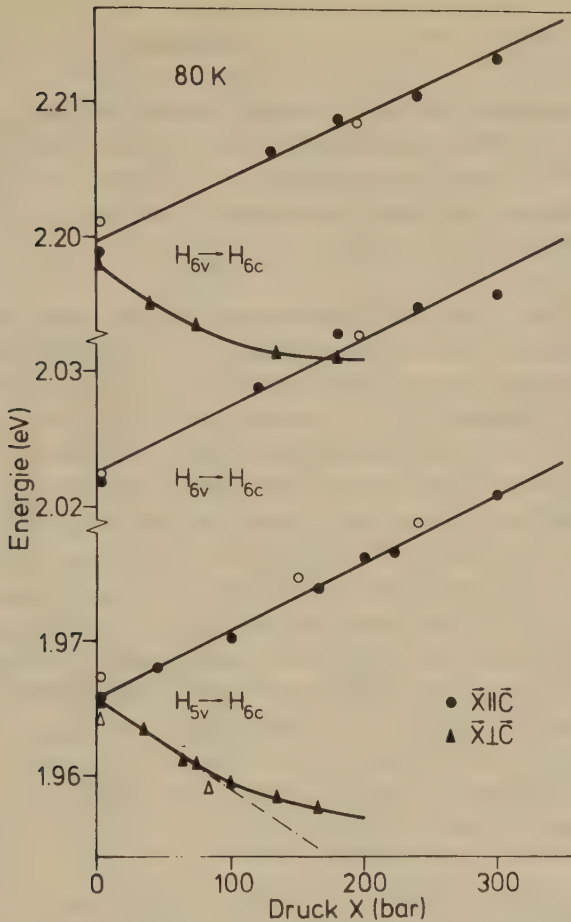


Abb. 3.4. Druckverschiebungen der direkten Übergänge in H. Die gefüllten Punkte sind bei zunehmendem Druck gemessen, die offenen bei Entlastung

wie bei dem Übergang bei 1.96 eV ließ sich allerdings hier wegen der geringeren spektralen Auflösung nicht feststellen. Bei $X||c$ wurde auch der aus H_3 stammende H_{6v} -Zustand untersucht. Der zugehörige Übergang $H_{6v} \rightarrow H_{6c}$ bei 2.02 eV tritt nur bei paralleler Polarisation des Lichts auf und verschiebt sich innerhalb der Meßgenauigkeit mit demselben Druckkoeffizienten wie die beiden Übergänge bei 1.96 und 2.2 eV. Änderungen des Abstands der Valenzbänder untereinander sind in H also gegenüber der Änderung

des Abstands zwischen Leitungs- und Valenzband vernachlässigbar.

Die Druckkoeffizienten der Bandabstände wurden aus den Energieverschiebungen bei wachsendem Druck ermittelt und sind im letzten Abschnitt dieses Kapitels zusammengefaßt (Tab. 3.1). Bei abnehmendem Druck war eine geringe elastische Hysterese festzustellen (offene Punkte in Abb. 3.4).

Im Hinblick auf das eingangs beschriebene Temperaturverhalten der Übergänge in II schien es auch ratsam, die Temperaturabhängigkeit der Druckverschiebungen zu untersuchen, um eine Abnahme des Temperaturkoeffizienten der Übergangsenergien E bei 100 K als Folge einer Änderung der Druckkoeffizienten oberhalb dieser Temperatur auszuschließen. Eine starke Änderung der Druckkoeffizienten ist unwahrscheinlich und eigentlich nur bei Phasenumwandlungen zu erwarten. Abbildung 3.5 bringt die Ergebnisse der hierzu am direkten Gap in II durchgeführten Messungen. Zum Vergleich ist im linken Teilbild die Temperaturabhängigkeit des Gaps dargestellt. Es wird deutlich, daß sich die Druckkoeffizienten bei 30 K, 80 K und 145 K nicht voneinander unterscheiden, während der Temperaturkoeffizient $\frac{dE}{dT}$ bei 145 K deutlich kleiner ist als unterhalb 100 K. Das Absinken von $\frac{dE}{dT}$ bei höheren Temperaturen hat also andere Ursachen als eine Temperaturabhängigkeit der Druckkoeffizienten des Gaps.

Überraschend ist das Ergebnis, daß sich in Abbildung 3.5 das Gap unter uniaxialer Druckspannung senkrecht zur c-Achse bei 30 K im gesamten untersuchten Druckbereich linear verschiebt. Das nichtlineare Verhalten bei 80 K konnte jedoch bei allen drei untersuchten Kristallen nachgewiesen werden und stimmt überdies mit den Messungen von TUOMI überein. Bei 145 K fällt die Übergangsenergie oberhalb 150 bar bei gleichzeitiger starker Änderung der Elektroreflexionsstruktur rapide ab. Bei 180 bar beobachten wir dann anstelle der Oszillationen des unbelasteten Kristalls ein schwaches und verbreitertes negatives Signal eines plastisch verformten Kristalls, dessen Schwerpunkt bei 1.935 eV liegt, und das sich bei Entlastung weder in der energetischen Lage noch in der Struktur wesentlich verändert. Möglicherweise ist deshalb auch die nichtlineare Verschiebung bei 80 K auf das

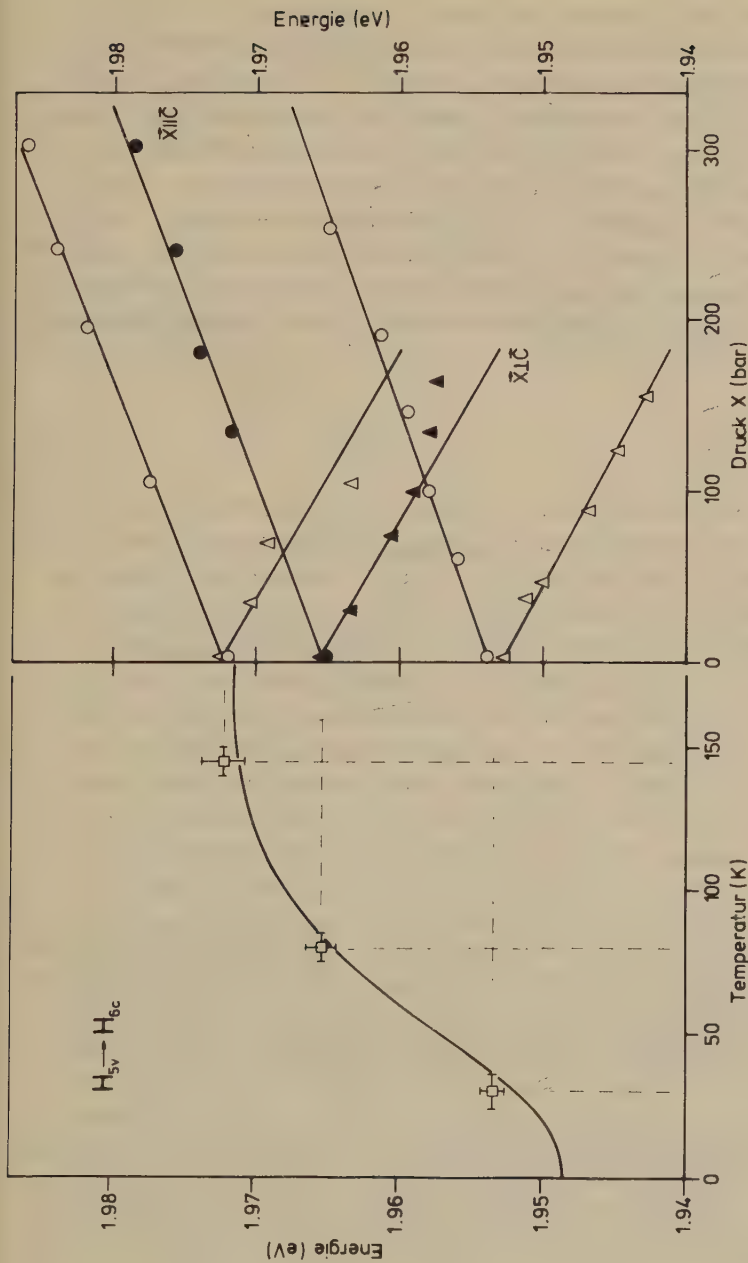


Abb. 3.5. Druckverschiebungen der direkten Bandkante von trigonalem Selen bei verschiedenen Temperaturen. Vergleich zur Temperaturverschiebung (nach Abb. 5.3)

Überschreiten der Elastizitätsgrenze zurückzuführen, die bei 30 K erst bei höherem Druck erreicht wird. Dieser Deutung widerspricht aber die Beobachtung, daß bei 80 K auch im nichtlinearen Bereich der Druckverschiebung die Amplituden des Elektroreflexions-Signals konstant bleiben. Außerdem nimmt der Druckkoeffizient bei wachsenden Drucken ab, im Gegensatz zum plastischen Verhalten bei 145 K. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Nichtlinearität der Druckverschiebung bei Druck $X_{\perp c}$ durch eine Beeinflussung der Energiebänder des elastischen Gitters und nicht durch eine plastische Verformung der Probe zustande kommt.

3.1.2 Übergang in Z

In Z wurde die Druckabhängigkeit des Übergangs von Z_{6v} (ohne Spin Z_2 , s. Abb. 3.1b) nach Z_{6c} (bzw. Z_1) untersucht, der für parallel zur c-Achse polarisiertes Licht erlaubt ist. Dabei ergab sich qualitativ dasselbe Verhalten wie für die direkten Übergänge in H. Bei $X_{\parallel c}$ nimmt die Anregungsenergie zu, bei $X_{\perp c}$ verschiebt sich das Gap in die entgegengesetzte Richtung. Die Spektren bei den maximal angewendeten Drucken sind in Abbildung 3.6 dargestellt. Da die Kurven für $X_{\perp c}$ und $X_{\parallel c}$ an verschiedenen Kristallen aufgenommen sind, wurden die Amplituden der Spektren bei 0 bar zum besseren Vergleich normiert und geringe Abweichungen ihrer spektralen Lagen eliminiert. Es ist deutlich zu erkennen, daß auch hier der Einfluß von Drucken X senkrecht zur c-Achse stärker ist ($\frac{\partial E}{\partial X} = -4.6 \times 10^{-11} \text{ eV cm}^2/\text{dyn}$) als bei $X_{\parallel c}$ ($\frac{\partial E}{\partial X} = 2.1 \times 10^{-11} \text{ eV cm}^2/\text{dyn}$). Die Verschiebungen lassen sich sowohl für $X_{\parallel c}$ als auch für $X_{\perp c}$ durch eine Gerade angleichen (s. zusammenfassende Darstellung in Abb. 3.9). Die Form der Spektren erfährt keine systematische Änderung.

Da die Elektroreflexions-Signale in Z sehr viel kleiner sind als für das direkte Gap in H, wurden die Spektren nur bei 30 K untersucht. Die Druckkoeffizienten sollten sich aber bei höheren Temperaturen wie in H nicht ändern.

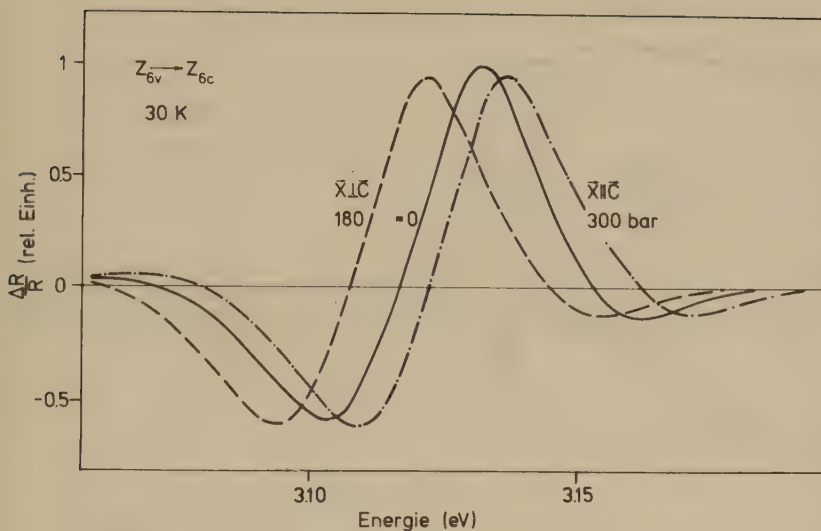


Abb. 3.6. Elektreflexion für den direkten Übergang in Z bei Druckspannungen X parallel und senkrecht zur c -Achse

3.2 Elektroabsorption unter uniaxialem Druck

Die Elektroabsorptionsspektren von trigonalem Selen im Spektralbereich der Fundamentalkante bei 1.85 eV werden nach dem Modell in Abbildung 3.7 [11] durch Anregung von Elektron-Loch-Paaren aus dem Valenzbandmaximum in H und dem Leitungsbandminimum in Z unter Beteiligung von Phononen im Punkt κ der BZ verursacht und ermöglichen damit zusätzliche Informationen über das Verhalten der H_{5v} - und Z_{6c} -Zustände unter Druck. Man findet im wesentlichen drei stark koppelnde Phononen verschiedener Energie, die in Elektroabsorption bei tiefen Temperaturen zu drei scharfen Peaks bei den Einsatzenergien der indirekten Übergänge un-

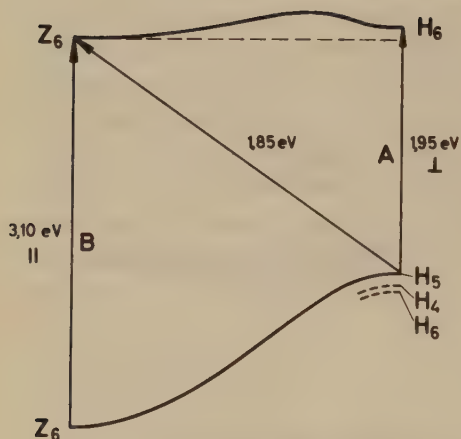


Abb. 3.7. Empirisches Modell der Energiebänder von trigonalem Selen entlang der S-Achse von H nach Z (nach [11])

ter Phononemission führen [16]. Bei höheren Temperaturen treten dann auch die entsprechenden Phononabsorptions-Peaks auf [11]. Aus den Abständen der einander in Phononabsorption und -emission zugeordneten Strukturen, die symmetrisch zur Lage des indirekten Gaps auftreten, ergeben sich die Energien der stark koppelnden Phononen zu 4.3, 17.7 und 29.2 meV [11], die unter Druck ebenfalls beeinflußt werden sollten.

In Abbildung 3.8 ist das Spektrum eines 135 μm dicken Kristalls für Druckspannungen $X||c$ von 0 und 300 bar bei 80 K dargestellt. bei dieser Temperatur sind praktisch nur noch die zwei stärksten Phononrepliken (4.3 meV akustisch, 29.2 meV optisch) in Absorption und Emission aufgelöst. Die gesamte Struktur verschiebt sich auch hier zu höheren Energien, ohne daß sich dabei ihre Form merklich ändert. Der gemessene Druckkoeffizient von $\frac{\partial E}{\partial X} = 2.2 \times 10^{-11} \text{ eV cm}^2 / \text{dyn}$ bestätigte sich auch bei dickeren Proben, bei denen die Gefahr einer Kristallverbiegung eingeschränkt ist, bei denen aber wegen der geringen Transmission nur ein kleinerer Teil des Spektrums untersucht werden konnte.

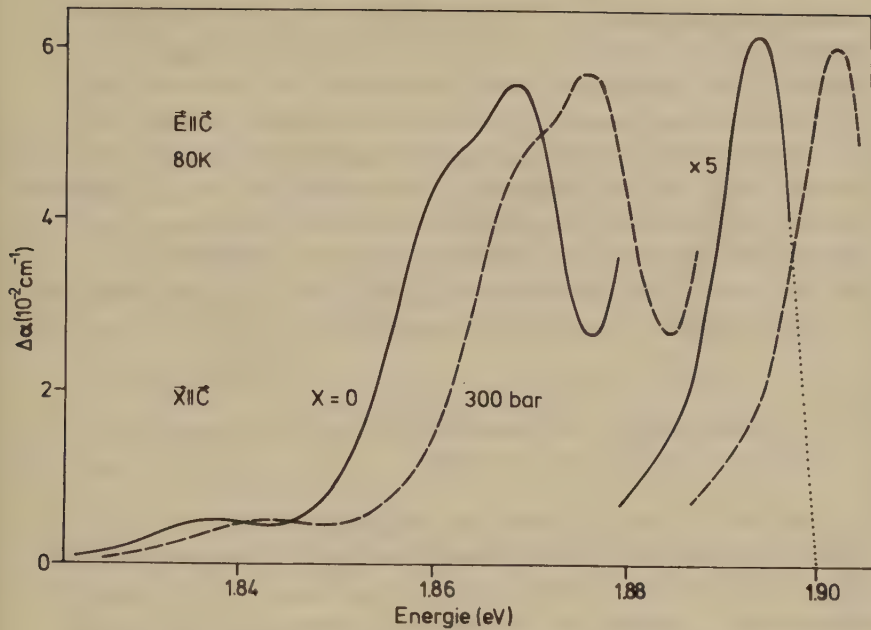


Abb. 3.8. Einfluß von uniaxialem Druck X parallel zur c -Achse auf das Elektroabsorptionsspektrum bei 80 K. Das Energiegap liegt bei 1.865 eV. Die symmetrisch dazu auftretenden Peaks entstehen bei Schwellenenergien indirekter Übergänge unter Phononabsorption und -emission. Der den optischen K_1 - und K_2 -Phononen zugeordnete [11] Emissionspeak (29.2 meV) ist um den Faktor 5 größer als es dem Ordinatenmaßstab entspricht

Bei den für $X \parallel c$ verwendeten Probendicken von über 400 μm ließ sich nur der erste Peak bei 1.84 eV in seiner Druckabhängigkeit verfolgen, der dem indirekten Übergang unter Absorption des 29.2-meV-Phonons entspricht. Der Druckkoeffizient bei $X \parallel c$ ergibt sich zu $\frac{\partial \Delta \alpha}{\partial X} = -4.2 \times 10^{-11} \text{ eV cm}^2/\text{dyn}$. Er ist nicht notwendig alleine den Energiebändern zuzuschreiben. Da nur der Phononabsorptions-Peak untersucht werden konnte, geben die Messungen keine Auskunft über einen möglichen Beitrag des 29.2-meV-Phonons, dessen Energie sich unter Druck ebenfalls ändern kann. In Kapitel 4.6 werden wir aber an Hand der Temperaturabhängigkeit der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von

Selen zeigen, daß die Energien optischer Phononen bei Druckspannungen senkrecht zur c-Achse wenig beeinflußt werden. Stärker als die optischen Phononen sollten die akustischen Phononen auf Spannungen sowohl senkrecht als auch parallel zur c-Achse reagieren. Aus Abbildung 3.8 geht aber hervor, daß dieser Effekt im untersuchten Druckbereich keine Rolle spielt. Wenn auch im Prinzip Elektroabsorption bei indirekten Halbleitern als eine nützliche Methode zur Bestimmung von Grüneisenparametern für Phononen bei $\vec{k} \neq 0$ erscheint, so sind bei Selen die experimentell anwendbaren Druckspannungen leider zu klein, um solche Informationen zu erhalten.

3.3 Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse im Vergleich zu früheren Messungen

In Tabelle 3.1 sind die aus den Elektroreflexions- und -absorptionsmessungen hervorgehenden Druckkoeffizienten der einzelnen Übergänge im Vergleich zu Ergebnissen aus optischen Absorptions- [22-24] und Wellenlänge.-Modulations-Messungen [12] zusammengestellt. Abbildung 3.9 gibt zudem eine Übersicht der in Elektromodulation beobachteten Energieverschiebungen des indirekten und der direkten Gaps in H und Z.

Übereinstimmend wird für alle Übergänge wie auch für die Absorptionskante bei Druckspannungen $X \perp c$ eine Verschiebung zu kleinerer und bei $X \parallel c$ eine Verschiebung zu höherer Energie gefunden. Dabei ist allgemein der Einfluß von $X \perp c$ stärker, so daß negative hydrostatische Druckkoeffizienten $\frac{\partial E}{\partial p}$ resultieren ($\frac{\partial E}{\partial p} = 2 \frac{\partial E}{\partial X}(X \perp c) + \frac{\partial E}{\partial X}(X \parallel c)$, s. Gl 6.5, Anhang). Insbesondere reagiert der Übergang in H empfindlicher auf Dehnungen sowohl senkrecht als auch parallel zur c-Achse als die Übergänge $H_{5v} - Z_{6c}$ und $Z_{6v} - Z_{6c}$. Dies läßt darauf schließen, daß die Dispersion des Leitungsbandes zwischen den Punkten H und Z der BZ unter uniaxialen Drucken stärker beeinflußt wird als die des Valenzbandes (s. Abb. 3.7). Unter Zugspannungen parallel zur c-Achse (Abnahme des Verhältnisses a/c der Gitterparameter, s. Abb. 4.1) kann man so im Prinzip die indirekte Bandlücke von Selen in eine direkte umwandeln.

Tabelle 3.1. Druckkoeffizienten ($10^{-11} \text{ eVcm}^2/\text{dyn}$) optischer Übergänge von trigonalem Selen. Polarisation des Lichts in Klammern

Übergang	$\frac{\partial E}{\partial X}(X \perp c)$	$\frac{\partial E}{\partial X}(X \parallel c)$	$\frac{\partial E}{\partial p}$
$H_{5v} - Z_{6c} \text{ (I, II)}$	-4.2 ± 0.5^e	2.2 ± 0.5^e	-6.2 ± 1^c
$H_{5v} - H_{6c} \text{ (I)}$	-6.5 ± 0.5^f	4.7 ± 0.4^f	-8.3 ± 1.1^f
	-6.7 ± 0.5^d	2.5 ± 0.4^d	-11 ± 1^d
$H_{6v} - H_{6c} \text{ (II)}$		4.7 ± 1^f	
		3.2 ± 1^d	
$H_{6v} - H_{6c} \text{ (I)}$	-7.0 ± 0.8^f	4.6 ± 0.5^f	-9.4 ± 1.7^f
		5.4 ± 0.5^d	
$Z_{6v} - Z_{6c} \text{ (II)}$	-4.6 ± 0.5^f	2.1 ± 0.4^f	-7.1 ± 1.1^f
Absorptions- kante	-1.1 (I)^c		-2.8 ± 0.3^a
	-2.4 (II)^c	$(0.6-0.7)^c$	-1.3^b

Ergebnisse aus Messungen unter hydrostatischem Druck:

Ergebnisse aus Messungen unter uniaxialen Druck (hydrostatische Druckkoeffizienten berechnet):

- a Optische Absorption [22]
b Optische Absorption [23]

- c Optische Absorption [24]
d Wellenlängen-Modulation [12]
e Elektroabsorption (diese Arbeit)
f Elektreflexion (diese Arbeit)

Übereinstimmend damit ist das Verhältnis a/c der Gitterparameter beim isomorphen und direkten Halbleiter Tellur kleiner als bei Selen (s. Tab. 4.1).

Die absoluten Werte der in Tabelle 3.1 gegenübergestellten Druckkoeffizienten weichen zum Teil erheblich voneinander ab. So sind die Ergebnisse in Elektroabsorption etwa um einen Faktor drei größer als die Druckkoeffizienten der bei 300 K untersuchten Absorptionskante. Von gleicher Größenordnung ist die Diskrepanz der nach der Beziehung $\frac{\partial E}{\partial p} = 2 \frac{\partial E}{\partial X}(X \perp c) + \frac{\partial E}{\partial X}(X \parallel c)$ berechneten gegenüber den in Absorption direkt gemessenen hydrostatischen Druckkoeffizienten $\frac{\partial E}{\partial p}$. Diese Abweichungen finden sich auch bei Messungen der Leitfähigkeit unter uniaxialem und hydrostatischem Druck und sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Druckkoeffizienten vom Dehnungszustand des Kristallgitters abhängen [25]. Messungen unter statischem uniaxialem Druck umfassen notwendigerweise nur einen sehr kleinen Druckbereich, so daß sich dieser Effekt hier nicht weiter auswirkt.

Andererseits beziehen sich die Ergebnisse für die Absorptionskante auf den dem indirekten Gap vorgelagerten Absorptionsausläufer und können deshalb mit den Elektroabsorptions-Messungen, die das Band-Gap direkt ausmessen, nicht unmittelbar verglichen werden. Auch die dabei beobachteten unterschiedlichen Werte für $\frac{\partial E}{\partial X}(X \perp c)$ lassen sich nicht ohne weiteres erklären, denn die indirekten Übergänge im Spektralbereich der Absorptionskante erfolgen für beide Polarisationsrichtungen des Lichts zwischen denselben Anfangs- und Endzuständen [11]. Man erwartet eher bei senkrechter Polarisation eine stärkere Einwirkung auf die Absorptionskante als bei $E \parallel c$, denn bei 300 K wird der Absorptionsausläufer durch das für $E \perp c$ erlaubte direkte Exziton bei 1.96 eV stark beeinflusst, und dieses verschiebt sich bei Druckspannungen senkrecht zur c-Achse stärker als das indirekte Gap (s. Tab. 3.1).

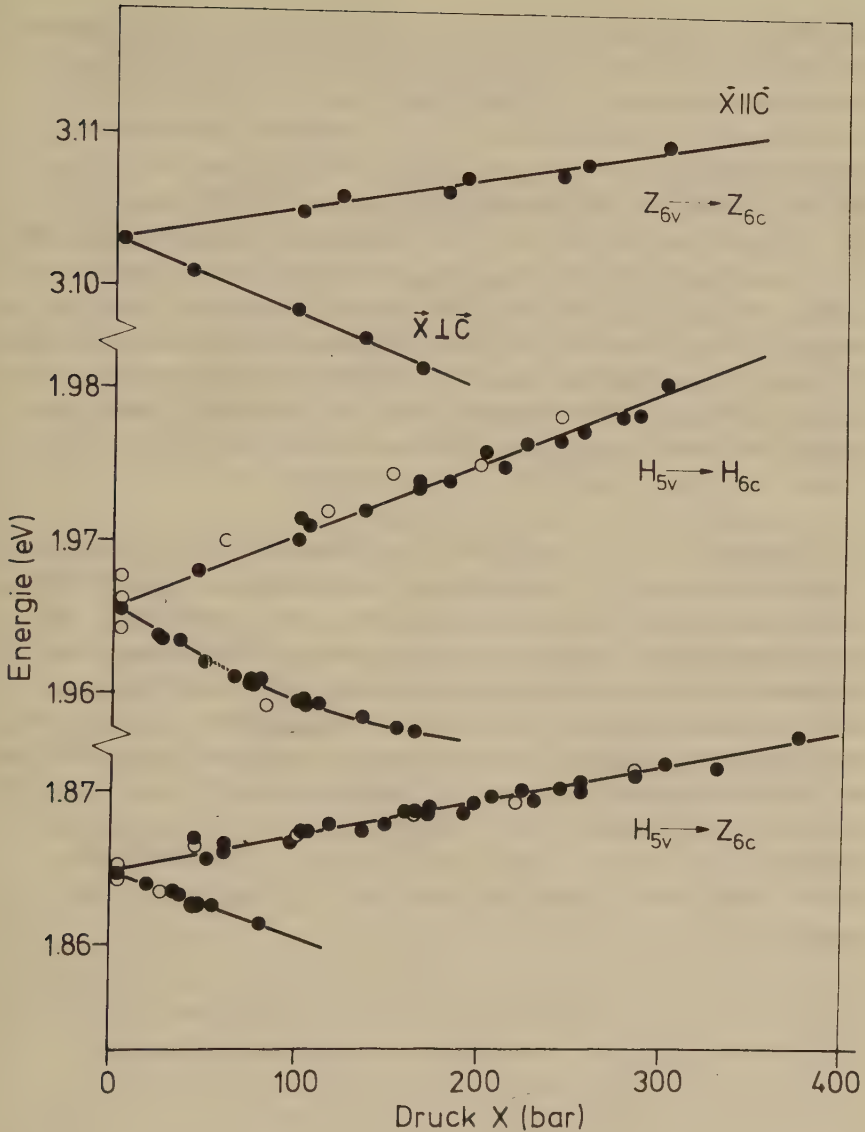


Abb. 3.9. Energien des indirekten Gaps (80 K) und der direkten Bandabstände in H (80 K) und in Z (30 K) in Abhängigkeit von uniaxialen Druckspannungen X parallel und senkrecht zur c-Achse (offene Punkte bei Entlastung). Meßpunkte für ein und denselben Übergang beziehen sich auf Ergebnisse an maximal fünf verschiedenen Kristallen. Konstante Energiedifferenzen bei verschiedenen Meßreihen sind eliminiert.

Vergleicht man die Ergebnisse der Wellenlängen- und Elektromodulations-Messungen, so ist für $H_{5v} - H_{6c}$ bei $X||c$ eine Abweichung von nahezu 50% festzustellen. Dabei wurden die für diesen Übergang in Abbildung 3.9 eingezeichneten Meßpunkte in Elektroreflexion an vier Kristallen verschiedener Dicke (300-500 μm) gewonnen. Bei keiner Messung war $\frac{\partial E}{\partial X}(X||c) < 4 \cdot 10^{-11} \text{ eV cm}^2/\text{dyn}$. Besser ist die Übereinstimmung für die Strukturen bei 2.2 eV, die dem Übergang $H_{6v} - H_{6c}$ zuzuordnen sind. Um das Ergebnis für $H_{5v} - H_{6c}$ in Elektroreflexion zu testen, haben wir deshalb beide Übergänge in einem Meßgang untersucht, wobei sich im Gegensatz zu den Ergebnissen von TUOMI kein großer Unterschied ihrer Druckabhängigkeit ergab (s. Abb. 3.2). Auch Eichfehler scheinen ausgeschlossen, da die Resultate für $X \perp c$ bei beiden Meßmethoden sehr gut übereinstimmen.

Als Konsequenz der unterschiedlichen Meßwerte für $\frac{\partial E}{\partial X}(X||c)$ in H finden wir bei TUOMI eine starke Druckabhängigkeit der Kristallfeldaufspaltung des Valenzbandes - im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit. Intuitiv erwartet man auch bei Kompression in Richtung der c-Achse eine Abnahme der Kristallfeldaufspaltung, denn das Selengitter wird dabei "kubischer". Das Resultat von TUOMI widerspricht auch dieser intuitiven Erwartung, da es zu einer Zunahme des Abstands zwischen dem H_{5v} - und dem H_{6v} -Zustand bei Druckspannungen parallel zur c-Achse führt. Die Diskussion in Kapitel 5 wird zeigen, daß die in Elektromodulation gewonnenen Ergebnisse spezifische Eigenschaften des trigonalen Selen recht gut wiedergeben.

4. Verknüpfung zwischen Druck- und Temperaturkoeffizienten optischer Übergänge für das Se-Te-Gitter

Die Kenntnis der Druckkoeffizienten $\frac{\partial E}{\partial X}$ der Elektroreflexions- und -absorptionsspektren ermöglicht einen Vergleich mit den Temperaturkoeffizienten $\frac{dE}{dT}$ der zugeordneten optischen Übergänge, die unterhalb 200 Å ebenfalls mit Hilfe von Elektromodulation untersucht worden sind [10,11]. Ein solcher Vergleich zwischen Temperatur- und Druckverschiebungen ist bereits für die Absorptionskante von trigonalem Selen bei 300 Å von KRISHCHUNAS u.M. durchgeführt worden [22,24]. Ziel dieser Untersuchungen war es, den die Temperaturverschiebung der Bandkante bestimmenden Faktor zu ermitteln.

Es sind zwei Effekte, die bei Temperaturänderungen auf die Elektronenzustände und damit auf die Abstände der Energiebänder einwirken: die thermische Gitterausdehnung führt zu Änderungen in der Überlappung der Elektronenwellenfunktionen (Dilatationseffekt); die Änderung des Anregungszustands der Gitterschwingungen beeinflusst die Stärke der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Phononen (Elektron-Phonon-Kopplungseffekt). Für die Temperaturkoeffizienten optischer Übergänge gilt deshalb die Beziehung

$$\frac{dE}{dT} = \frac{\partial E}{\partial T}^{\text{Phon}} + \frac{\partial E}{\partial T}^{\text{Dil}} \quad (4.1)$$

Der Dilatationsanteil $\frac{\partial E}{\partial T}^{\text{Dil}}$ kann durch Druckmessungen bestimmt werden, so daß ein Vergleich mit dem gemessenen Temperaturkoeffizienten $\frac{dE}{dT}$ Rückschlüsse auf den Elektron-Phonon-Kopplungsbeitrag $\frac{\partial E}{\partial T}^{\text{Phon}}$ zur Temperaturverschiebung zuläßt.

Die Messungen von KRISHCHUNAS u.M. ergaben, daß die thermische Gitterausdehnung einen positiven Beitrag $\frac{\partial E}{\partial T}^{\text{Dil}}$ zum Temperaturkoeffizienten der Absorptionskante von Selen liefert. Da bei 300 K bei Temperaturzunahme eine Verschiebung des Absorptionsausläufers zu kleinerer Energie beobachtet wird, schlossen KRISHCHUNAS u.M., daß der Elektron-Phonon-Kopplungseffekt bei dieser Temperatur dominiert und daß $\frac{\partial E}{\partial T}^{\text{Phon}}$ negativ ist. Dasselbe Verhalten findet

man für kubische Kristalle auch bei tieferen Temperaturen [26-28]. Interessant wird deshalb ein Vergleich der Druck- und Temperaturverschiebungen der Elektromodulations-Spektren von Selen bei tiefen Temperaturen (Kap. 5.2), denn das direkte Gap in u und der indirekte Übergang $n_{5v} - z_{6c}$ haben unterhalb 100 K einen positiven Temperaturkoeffizienten, im Gegensatz zur Absorptionskante bei 300 K.

Zuvor soll in diesem Kapitel die Verknüpfung zwischen $\frac{\partial E}{\partial T}^{Dil}$ und den Druckkoeffizienten $\frac{\partial E}{\partial \lambda}$ für das Se-Te-Gitter genauer analysiert werden. Bei Gittern mit Basis wird dieser Zusammenhang dadurch komplizierter, daß bei Gitterdeformationen neben den

$$\text{Dehnungen} \quad \eta_1 = \frac{\Delta l}{l}$$

der makroskopischen Gitterkonstanten l auch innere Dehnungsfreiheitsgrade eine Rolle spielen, hervorgerufen durch die gegenseitige Verschiebbarkeit der Basisatome. Dieser Effekt wird von KRISHCHUNAS u.M. nicht berücksichtigt. Es wird sich aber herausstellen, daß die inneren Dehnungsfreiheitsgrade des Selengitters die Elektronenzustände im Punkt Z der BZ stark beeinflussen und den üblichen negativen Temperaturkoeffizienten $\frac{dE}{dT}$ des Übergangs $z_{6v} - z_{6c}$ verursachen (Kap. 5.2 u. 5.3).

Wir gehen von den gleichen Beziehungen aus wie KRISHCHUNAS u.M. [24]: die Energien E der optischen Übergänge sind eine Funktion der Dehnungen η_1 und der Temperatur

$$E = E(\eta_1, T)$$

Für Energieverschiebungen, die durch die bei Temperaturänderungen oder äußeren Zugspannungen t_k erfolgenden Gitterdilatationen hervorgerufen werden, gilt daher:

$$\frac{\partial E}{\partial T}^{Dil} = \sum_1 \frac{\partial E}{\partial \eta_1} \frac{\partial \eta_1}{\partial T} \quad (4.2)$$

thermische Gitterdilatation bei
konstantem äußerem Druck

$$\frac{\partial E}{\partial t_k} = \sum_l \frac{\partial E}{\partial \eta_l} \frac{\partial \eta_l}{\partial t_k} \quad (4.3)$$

Gitterdilatation durch äußeren
Druck bei konstanter Temperatur

Die Druckkoeffizienten sind bezüglich Zugspannungen $t = -\lambda$ angegeben. Nach (4.2) und (4.3) wird der Zusammenhang zwischen $\frac{\partial E}{\partial T}$ und $\frac{\partial E}{\partial t_k}$ durch

$$\text{die Deformationspotentiale} \quad \varepsilon_l = \frac{\partial E}{\partial \eta_l},$$

$$\text{die thermischen Ausdehnungskoeffizienten} \quad \alpha_l = \frac{\partial \eta_l}{\partial T} \quad \text{und}$$

$$\text{die Elastizitätskoeffizienten} \quad s_{lk} = \frac{\partial \eta_l}{\partial t_k}$$

vermittelt.

Zur Berücksichtigung innerer Dehnungsfreiheitsgrade η_l des Se-Te-Gitters werden wir die thermodynamische Theorie innerer Dehnungen von BARRON u.M. [29] anwenden. Sie ist im Anhang (Kap.6.1) kurz beschrieben und ihre wichtigsten Definitionen und Ergebnisse sind in Tabelle 6.1 (Anhang) zusammengestellt. In Kapitel 4.3 wird gezeigt werden, daß in Gl 4.2 neben den makroskopischen Deformationspotentialen von KRISHCHUNAS u.M. ein Deformationspotential der inneren Dehnungen eingeht, das aus den Druckmessungen nach Gl 4.3 nicht hervorgeht. Sein Beitrag zu $\frac{\partial E}{\partial T}$ kann aus der Temperaturabhängigkeit von $\frac{dE}{dT}$ (Gl 4.1) abgeschätzt werden (Kap. 4.4). Dies setzt detaillierte Kenntnisse der inneren elastischen Eigenschaften des Selengitters voraus, die aus Gittermodellen von NAKAYAMA u.M. [30-32] und von GIBBONS [33] gewonnen werden (Kap. 4.5). Zudem wird die Temperaturabhängigkeit der thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_l = \frac{\partial \eta_l}{\partial T}$ benötigt (s. Gl 4.2). Sie ergibt sich qualitativ in Analogie zu Meßergebnissen am isomorphen Tellur mit Hilfe der quasiharmonischen Näherung (Kap. 4.6)

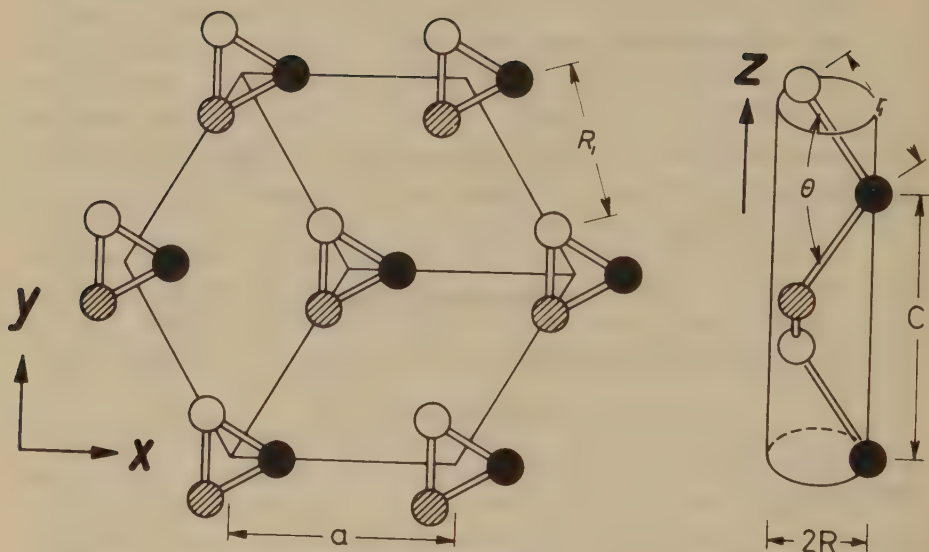


Abb. 4.1. Das Se-Te-Gitter:
Projektion auf die Grundfläche der hexagonalen Zelle und
Teil einer Schraubenkette. Die drei Basisatome sind ver-
schieden gekennzeichnet. Die Gitterkonstanten sind für
Selen und Tellur in Tab. 4.1 angegeben

Tabelle 4.1. Gitterkonstanten von Selen und Tellur [34]
(Längen in Å)

		Se	Tc
Höhe der Einheitszelle	c	4.95	5.95
Abstand zwischen den Ketten	a	4.34	4.17
Kettenradius	R	0.93	1.20
Abstand nächster Nachbarn	r_1	2.37	2.86
Kovalenter Bindungswinkel	θ	103.1°	102.6°
Abstand übernächster Nachbarn	R_1	3.44	3.50

4.1 Die verwendeten Dehnungskordinaten

Wir fragen nach der Bedeutung der Indizes 1 und k in den Gl'n 4.2 und 4.3, d.h. nach dem vollständigen Satz von Dehnungskordinaten η_1 , der die Energien $E = E(\eta_1, T)$ der optischen Übergänge bestimmt. Nach Abbildung 4.1 bieten sich verschiedene Möglichkeiten an. Das trigonale Se-Te-Gitter ist vollständig festgelegt entweder durch die makroskopischen Gitterkonstanten a und c und den Radius R der schraubenförmigen Se-Te-Ketten, oder durch die mikroskopischen Gitterparameter r_1 und R_1 (Abstände nächster Nachbarn innerhalb und zwischen den Ketten) und den kovalenten Bindungswinkel θ . Die Gleichgewichtswerte dieser Parameter sind in Tabelle 4.1 für Selen und Tellur aufgeführt. Bei symmetrieeerniedrigenden Gitterdeformationen werden mehr als drei Koordinaten zur Beschreibung des Dehnungszustands benötigt, die sich im kartesischen Koordinatensystem x,y,z (s. Abb. 4.1) angeben lassen.

4.1.1 Die kartesischen Dehnungskordinaten

Der in Gl 4.3 auftretende Tensor (s_{1k}) der Elastizitätskoeffizienten wird gewöhnlich bezüglich des kartesischen Koordinatensystems x,y,z angegeben. In Tabelle 4.2 sind die hier interessierenden Spannungs-Dehnungs-Relationen für uniaxiale Spannungen senkrecht und parallel zur c-Achse aufgeführt. η_1 , η_2 und η_3 sind relative

Tabelle 4.2. Spannungs-Dehnungs-Relationen von trigonalem Selen und Tellur [35]

Zugspannung $t_1 \parallel x$	Zugspannung $t_2 \parallel y$	Zugspannung $t_3 \parallel z$
$\eta_1 = s_{11}t_1$	$\eta_1 = s_{12}t_2$	$\eta_1 = s_{13}t_3$
$\eta_2 = s_{12}t_1$	$\eta_2 = s_{11}t_2$	$\eta_2 = s_{13}t_3$
$\eta_3 = s_{13}t_1$	$\eta_3 = s_{13}t_2$	$\eta_3 = s_{33}t_3$
$\eta_4 = s_{14}t_1$	$\eta_4 = -s_{14}t_2$	$\eta_4 = \eta_5 = \eta_6 = 0$
$\eta_5 = \eta_6 = 0$	$\eta_5 = \eta_6 = 0$	

Längenänderungen ($1^{\text{st}}x, 2^{\text{nd}}y, 3^{\text{rd}}z$), und η_4 , η_5 und η_6 sind relative Winkeländerungen, die eine Erniedrigung der Gittersymmetrie zur Folge haben (Scherung der yz-, zx- und xy-Ebenen). Es wird deutlich, daß Zugspannungen t_3 parallel zur z-Richtung die Abstände a und c (s. Abb. 4.1) beeinflussen, ohne daß sich dabei die Gittersymmetrie ändert ($\eta_1 = \eta_2$, $\eta_4 = \eta_5 = \eta_6 = 0$). Bei t_1 - und t_2 -Spannungen senkrecht zur c-Achse dagegen ist $\eta_1 \neq \eta_2$, und die yz-Ebenen verschieben sich gegeneinander ($\eta_4 \neq 0$). Der Gitterparameter a verliert dadurch für den deformierten Kristall seine Bedeutung. Die Elastizitätsmoduln $s_{ij} = \frac{\partial \eta_i}{\partial t_j}$ ($i, j = 1, \dots, 6$) sind ein Maß für die Dehnbarkeit des Kristalls in Richtung der Koordinate i bei Zugspannungen in Richtung j und damit für die Stärke der bei der jeweiligen Gitterdeformation beanspruchten Bindungskräfte zwischen den Atomen.

4.1.2 Die Dehnungen der makroskopischen Gitterparameter

Bei symmetrieerhaltenden Gitterdeformationen, hervorgerufen z.B. durch uniaxiale Spannungen t_3 , durch hydrostatischen Druck oder durch Temperaturänderungen, lassen sich die behandelten Größen auch auf die makroskopischen Gitterparameter a und c beziehen. Dieses Koordinatensystem entspricht dem "macroscopic regime" von BARRON u.M.[29]. Eine Änderung von a wird durch eine Dehnung η_a beschrieben. Sie bedeutet eine isotrope Ausdehnung der Grundfläche der hexagonalen Zelle im linken Teilbild von Abb. 4.1, so daß $\eta_a = \eta_1 = \eta_2$ ist. Da also eine Änderung von η_a sowohl η_1 als auch η_2 beeinflusst, gilt die Beziehung [29]:

$$\frac{\partial}{\partial \eta_a} = \frac{\partial}{\partial \eta_1} + \frac{\partial}{\partial \eta_2}.$$

Analog ist $\eta_c = \eta_3$ und es gilt:

$$\frac{\partial}{\partial \eta_c} = \frac{\partial}{\partial \eta_3}$$

Mit einer Koordinatentransformation

$$(i, j) \longrightarrow (\lambda, \mu) \quad (i, j = 1, \dots, 6; \lambda, \mu = a, c)$$

erhalten wir deshalb folgende Relationen zwischen den Deformationspotentialen:

$$\begin{aligned}\varepsilon_a^m &= \frac{\partial E}{\partial \eta_a} = \frac{\partial E}{\partial \eta_1} + \frac{\partial E}{\partial \eta_2} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \\ \varepsilon_c^m &= \frac{\partial E}{\partial \eta_c} = \varepsilon_3\end{aligned}\quad (4.4)$$

Der obere Index m ("macroscopic regime") soll Größen des Systems (λ, μ) der makroskopischen Gitterparameter a und c von verallgemeinerten Größen unterscheiden, die im nächsten Abschnitt besprochen werden. Die ε_a^m und ε_c^m gehen bei KRISHNAMURTHY u.M. als einzige Deformationspotentiale in die Gl'n 4.2 und 4.3 ein [24].

Der Vorteil, im System (λ, μ) zu rechnen, liegt auf der Hand: die Kenntnis von ε_a^m und ε_c^m vermittelt ein unmittelbares Bild über den Einfluß der Gitterparameter a und c auf die Energien der optischen Übergänge, während im System (i, j) der kartesischen Koordinaten eine kompliziertere Beziehung zum Kristallgitter besteht. Selbstverständlich sind dann die in (4.2) und (4.3) eingehenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_i und Elastizitätskoeffizienten s_{ij} ebenfalls in α_λ^m und $s_{\lambda\mu}^m$ umzurechnen (s. Tab. 6.1b, Anhang). Es sei aber erneut betont, daß dabei Gitterdeformationen unter Erhaltung der trigonalen Symmetrie vorausgesetzt sind. Zur Auswertung der Druckkoeffizienten $\frac{\partial E}{\partial t_1}$ (uniaxiale Zugspannungen t_1 parallel zur x -Koordinate) nach Gl 4.3 müssen wir also kartesische Koordinaten verwenden. Dagegen können die Temperaturkoeffizienten $\frac{\partial E}{\partial T}$ (Gl 4.1 u. 4.2) im System (λ, μ) behandelt werden.

4.1.3 Die inneren Dehnungen

Die makroskopischen Systeme (i, j) und (λ, μ) enthalten keine Informationen über relative Verschiebungen der drei Basisatome des SeTe-Gitters. Im kartesischen Koordinatensystem (i, j) sind zu deren Kennzeichnung weitere sechs Koordinaten notwendig, im "macroscopic regime" (λ, μ) genügt bereits die Angabe der Dehnung $\eta_R = \frac{\Delta R}{R}$ des Kettenradius R [29], denn die Symmetrie der Ketten soll nach Voraussetzung erhalten bleiben.

Es besteht die Frage, ob diese inneren Dehnungsfreiheitsgrade in den Gl'n 4.1-4.3 berücksichtigt werden müssen. Die Elektronenzustände werden sicher davon abhängen, wie stark sich die Abstände der Basisatome innerhalb der Einheitszelle bei einer makroskopischen Gitterdeformation ändern; und zwar ist dieser Einfluß um so größer, je stärker die zugeordneten Elektronen an der Bindung der Basisatome beteiligt sind. Als Konsequenz erwartet man, daß die makroskopischen Dehnungen nicht zur Beschreibung der Energien $E = E(\eta_1, T)$ ausreichen.

Andererseits stellen sich die inneren Dehnungen bei gegebener Temperatur jeweils so ein, daß die freie Energie F des thermodynamischen Systems minimal ist. Thermodynamisch ist so der Dehnungszustand auch eines Gitters mit Basis bei fester Temperatur bereits alleine durch Angabe der makroskopischen Dehnungen festgelegt [29]. Die Beiträge der inneren und der makroskopischen Gitterabstände zur Änderung der Energien E sind dann pauschal in den makroskopischen Deformationspotentialen enthalten. Deshalb genügt es, die Druckkoeffizienten $\frac{\partial E}{\partial \eta_1}$ (Gl 4.3) in einem der makroskopischen Koordinatensysteme zu behandeln (Gl 6.4, Anhang), denn sie beschreiben den Dilatationseffekt bei konstanter Temperatur. Wir können also die Beziehungen zwischen den $\frac{\partial E}{\partial \eta_1}$ und den makroskopischen Deformationspotentialen von KRISHNAMURTHY u.H. übernehmen.

Anders verhält es sich bei Kristalldeformationen, die bei Temperaturänderungen durch die Anharmonizität der Gitterpotentiale hervorgerufen werden. Der Unterschied zur Deformation bei konstanter Temperatur ist anschaulich klar:

Ein gegebener makroskopischer Dehnungszustand läßt sich sowohl durch Temperaturänderung bei konstantem Druck als auch durch äußeren Druck bei konstanter Temperatur erzeugen. Bei den beiden Zustandsänderungen, die zum gleichen makroskopischen Dehnungszustand führen, werden sich aber die Abstände der Basisatome nicht notwendig um den gleichen Betrag geändert haben. Im Falle der Temperatúrausdehnung erfolgt einerseits, wie bei der

Deformation durch Druck bei konstanter Temperatur, eine Relaxation der inneren Dehnungen auf Grund der Minimalisierung der freien Energie F . Ein zusätzlicher Beitrag ergibt sich aber hier durch die gleichzeitige Änderung der Schwingungsamplituden der Basisatome, ein Effekt, der unter der Bedingung konstanter Temperatur nicht auftritt. Wegen der Anharmonizität der Gitterpotentiale weichen die Gleichgewichtslagen der Basisatome bei verschiedenen Temperaturen auch bei konstantem Volumen voneinander ab. Dies ist derselbe anharmonische Effekt, der zur Temperaturexpansion der makroskopischen Gitterparameter führt.

Bei einer Auswertung der Temperaturkoeffizienten $\frac{dE}{dT}$ (Gl 4.1 u. 4.2) im "macroscopic regime" (λ, μ) ist dieser anharmonische Beitrag der inneren Dehnungen zur Änderung der Energie E optischer Übergänge im ersten Term $\frac{\partial E}{\partial T}$ von Gl 4.1 enthalten. $\frac{\partial E}{\partial T}$ ist dann die Änderung von E bei wachsender Temperatur unter der Bedingung konstanter makroskopischer Parameter a und c , entspricht also nicht der reinen expliziten Temperaturabhängigkeit $E^{\text{Phon}}(T)$, da der Kettenradius R frei variieren darf. $E^{\text{Phon}}(T)$ ist die Abweichung der Anregungsenergie E im thermisch angeregten Gitter gegenüber der im starren Gitter bei festen Gleichgewichtslagen aller Atome. Wollen wir $\frac{dE}{dT}$ in einen Anteil $\frac{\partial E}{\partial T}$ der Elektron-Phonon-Kopplung und einen Anteil $\frac{\partial E}{\partial T}$ der Gitterdilatation aufteilen, so müssen wir deshalb das Koordinatensystem (λ, μ) der makroskopischen Dehnungen durch die innere Dehnung η_R des Kettenradius erweitern.

Dieses verallgemeinerte System ist das "general regime" der Theorie von BARRON u.M. [29]. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von R ergibt sich nach dieser Theorie zu (Tab. 6.1b):

$$a_R^g = a_R^i + \sum_{\lambda} R_{R\lambda} a_{\lambda}^m \quad (4.5)$$

thermischer Ausdehnungskoeffizient des Kettenradius R	anharmonischer Dehnungsanteil von R bei konstanten η_a, η_c	Relaxationsanteil von η_R auf Grund der thermischen Gitterdilatation
---	---	---

Die oberen Indizes g ("general regime"), i ("internal regime") und m ("macroscopic regime") unterscheiden die $a = \frac{\partial \eta}{\partial T}$ nach den Varia-

tionsbedingungen (s. Kap. 6.1, Anhang):

a_R^g ist der thermische Ausdehnungskoeffizient des Kettenradius R bei konstanten Spannungen t_A ($A=a,c,R$).

a_λ^m ($\lambda=a,c$) sind die makroskopischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei $t_A = \text{const.}$ #

Wegen der im "macroscopic"- und im "general regime" gleichen Variationsbedingungen für die thermischen Ausdehnungskoeffizienten ist also

$$a_\lambda^m = a_\lambda^g \quad \#$$

a_R^i ist der thermische Ausdehnungskoeffizient von R bei konstanter innerer Spannung t_R und bei den Variationsbedingungen des "internal regime", nämlich konstanter makroskopischer Gitterparameter ($\eta_a, \eta_c = \text{const.}$).

a_R^i ist also der anharmonische Anteil des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von R : bei festgehaltenen äußeren Parametern a und c kann sich der Kettenradius durch Anregung der Gitterschwingungen ändern, auf Grund der Anharmonizität der Gitterpotentiale.

Die $R_{R\lambda} = \frac{\partial \eta_R}{\partial \eta_\lambda}$ ($\lambda = a, c$) # (Relaxationskonstanten)

sind feste Verhältniszahlen, die angeben, wie stark sich η_R bei einer bei konstanter Temperatur erzwungenen Dehnung von a oder c ändert. Sie sind also ein Maß für die Relaxation von R bei Änderung der Dehnungen η_λ . Multipliziert mit den makroskopischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten a_λ^m geben sie deshalb den durch die Relaxation von R bei thermischer Ausdehnung von a und c hervorgerufenen Beitrag zum thermischen Ausdehnungskoeffizienten von R (Gl 4.5). Die Zahlenwerte der Relaxationskonstanten $R_{R\lambda}$ sind durch die Stärke der Bindungskräfte zwischen den Atomen festgelegt.

An Hand der Theorie von BARRON u.M. können wir zeigen (Kap. 6.1, Anhang), daß für die Deformationspotentiale gilt: #

$$\varepsilon_\lambda^m = \varepsilon_\lambda^g + R_{R\lambda} \varepsilon_R^i \quad (4.6)$$

makroskopische Deformationspotentiale Anteil der makroskopischen Dehnung bei $\eta_R = \text{const}$ Relaxationsanteil von η_R

Im Text werden analog zu [29] durchgehend die folgenden Indizes verwendet:

$A, B = a, c, R$; $\lambda, \mu = a, c$; $i, j = 1, \dots, 6$ (kartes. Koordinaten)

ϵ_{λ}^m beschreibt den Einfluß der Änderung von η_{λ} auf die Energie E eines optischen Übergangs bei freier Variation von R

ϵ_{λ}^g enthält nur den Einfluß von η_{λ} , ist also im Gegensatz zu ϵ_{λ}^m eine rein theoretische Größe ($\eta_R = \text{const}$)

ϵ_R^i beschreibt den Einfluß von η_R bei konstanten makroskopischen Parametern.

Multipliziert mit der Relaxationskonstanten gibt diese Größe also den inneren Relaxationsanteil bei konstanter Temperatur (Gl. 4.6).

Gleichung 4.6 bringt die Diskussion der Druckkoeffizienten auf eine kurze Formel. Der Einfluß der inneren Dehnungen auf die Anregungsenergien E ist bei konstanter Temperatur in den makroskopischen Deformationspotentialen enthalten.

4.1.4 Die Dehnungen der mikroskopischen Gitterkonstanten

Zwischen den Parametern a , c und R des "general regime" und den mikroskopischen Gitterkonstanten r_1 , R_1 und θ (s. Abb. 4.1) bestehen eindeutige Zuordnungen [29]:

$$\begin{aligned} r_1 &= \{3R^2 + \frac{1}{9}c^2\}^{1/2} \\ R_1 &= \{4a^2 - 3R(a - R) + \frac{1}{9}c^2\}^{1/2} \\ \theta &= \arccos \left(\frac{27R^2 - 2c^2}{54R^2 + 2c^2} \right) \end{aligned} \quad (4.7)$$

Bei Kenntnis der Deformationspotentiale $\epsilon_a^m = \frac{\partial E}{\partial \eta_a}$, $\epsilon_c^m = \frac{\partial E}{\partial \eta_c}$ und $\epsilon_R^i = \frac{\partial E}{\partial \eta_R}$ können wir deshalb über die Gln 4.7 den Einfluß der mikroskopischen Gitterdehnungen η_{r_1} , η_{R_1} und η_{θ} auf die Übergangsenergien E berechnen (Kap. 5.3).¹ Die resultierenden Deformationspotentiale bezeichnen wir entsprechend den Dehnungen mit den Symbolen ϵ_{r_1} , ϵ_{R_1} und ϵ_{θ}

Es ergeben sich die Beziehungen:

$$\begin{aligned}\varepsilon_a^m &= u R_{Ra} \varepsilon_{r_1} + [r(r-p)r_1^2/R_1^2 + v R_{Ra}] \varepsilon_{R_1} - w R_{Ra} \varepsilon_\theta \\ \varepsilon_c^m &= (q^2 + u R_{Rc}) \varepsilon_{r_1} + (q^2 r_1^2/R_1^2 + v R_{Rc}) \varepsilon_{R_1} + w(1 - R_{Rc}) \varepsilon_\theta \\ \varepsilon_R^i &= u \varepsilon_{r_1} + v \varepsilon_{R_1} - w \varepsilon_\theta\end{aligned}\quad (4.8)$$

mit den Definitionen [29]

$$p = 3R/2r_1, \quad q = c/3r_1, \quad r = a/r_1 \quad (4.9)$$

und den Abkürzungen

$$\begin{aligned}u &= \frac{4}{3} p^2 \\ v &= \frac{1}{3} p(4p - 3r)r_1^2/R_1^2 \\ w &= \frac{360^\circ}{\theta \sin \theta} \frac{2}{1} p^2 q^2\end{aligned}\quad (4.10)$$

Neben den Gitterkonstanten gehen in die Gleichungen 4.8 nur die Relaxationskonstanten $R_{R\lambda}$ ein. Nach Gl 6.2 (Anhang) hängen diese von den Elastizitätsmoduln c_{AB}^g des "general regime" ab. Die c_{AB}^g können aber aus Kraftkonstantenmodellen für die elastische Energie des Se-Fe-Gitters abgeschätzt werden (Kap. 4.5).

4.2 Auswertung der Temperaturkoeffizienten

Die Temperaturverschiebungen der optischen Übergänge von Selen werden im "general regime" beschrieben durch (s. Gl 4.1 u. 4.2):

$$\frac{dE}{dT} = \frac{\partial E}{\partial T}^{\text{Phon}} + \sum_A \varepsilon_A^g a_A^g \quad (A = a, c, R) \quad (4.11)$$

$\frac{\partial E}{\partial T}^{\text{Phon}}$ ist der reine Elektron-Phonon-Kopplungsterm bei konstanten Dehnungen η_A , hervorgerufen durch die Temperaturabhängigkeit

der Wechselwirkung der Elektronen mit den Gitterschwingungen um feste Gleichgewichtslagen. Der zweite Ausdruck ist der vollständige Dilatationsterm $\frac{\partial E}{\partial T}$, hervorgerufen durch die Änderung der Überlappung der Elektronenwellenfunktionen bei Deformationen des statischen Gitters. Er enthält über den Summanden (s. Gl 4.5)

$$\begin{array}{ccccc} \varepsilon_R^g a_R^g & = & \varepsilon_R^g a_R^i & + & \varepsilon_R^g \sum_{\lambda} R_{R\lambda} a_{\lambda}^m \\ \text{Innerer Dilatations-} & & \text{anharmonischer} & & \text{Relaxations-} \\ \text{anteil} & & \text{Beitrag} & & \text{beitrag} \end{array}$$

sowohl den anharmonischen Anteil der inneren Dehnungen bei konstanten η_{λ} ($\lambda = a, c$) als auch den Relaxationsbeitrag bei Änderungen des makroskopischen Dehnungszustands. Die ε_{λ}^g beschreiben, im Gegensatz zu den makroskopischen Deformationspotentialen ε_{λ}^m , nur den Einfluß von η_{λ} bei festem η_R (Gl 4.6):

$$\varepsilon_{\lambda}^g = \varepsilon_{\lambda}^m - R_{R\lambda} \varepsilon_R^i$$

Setzen wir die beiden letzten Gleichungen in (4.11) ein und verwenden die Identitäten (Tab. 6.1b, Anhang)

$$\varepsilon_R^i = \varepsilon_R^g \quad \text{und} \quad a_{\lambda}^g = a_{\lambda}^m,$$

so erhalten wir für die Temperaturkoeffizienten:

$$\frac{dE}{dT} = \frac{\partial E}{\partial T}^{\text{Phon}} + a_a^m \varepsilon_a^m + a_c^m \varepsilon_c^m + a_R^i \varepsilon_R^i \quad (4.12)$$

Temperatur- koeffizient	Elektron-Phonon- Kopplungsterm	makroskopischer Dilatationsanteil	anharmonischer Dilatationsan- teil von η_R
----------------------------	-----------------------------------	--------------------------------------	---

Die makroskopischen Deformationspotentiale ε_a^m und ε_c^m enthalten den inneren Relaxationsbeitrag $(R_{Ra} + R_{Rc}) \varepsilon_R^i$ (s. Gl 4.6), der Zusatzterm $a_R^i \varepsilon_R^i$ berücksichtigt den anharmonischen Effekt der inneren thermischen Ausdehnung bei konstanten makroskopischen Dehnungen.

4.3 Auswertung der Druckkoeffizienten

Die Deformationspotentiale in (4.12) lassen sich nach Gl 4.3 auf die Druckkoeffizienten der optischen Übergänge zurückführen. Voraussetzung zur Bestimmung der E_R^1 sind allerdings Ergebnisse für die Druckkoeffizienten $\frac{\partial L}{\partial t_R}$, die mit konventionellen Methoden nicht zugänglich sind (innere Zugspannungen t_R). Dagegen berechnen sich die makroskopischen Deformationspotentiale E_a^m und E_c^m alleine aus den $\frac{\partial L}{\partial t_\lambda}$ ($t_\lambda = t_a, t_c$), da sie den durch Anwendung äußerer Zugspannungen t_λ hervorgerufenen inneren Relaxationseffekt des Kettenradius enthalten (s. Kap. 4.1.3).

Die von KRISHCHUNAS u.M. verwendeten Beziehungen müssen für die im "macroscopic regime" definierten Größen umformuliert werden. E_a^m gibt den Gesamtbeitrag der thermischen Ausdehnung senkrecht zur c-Achse zum Dilatationseffekt, während das entsprechende Deformationspotential von KRISHCHUNAS u.M. mit einem Faktor 2 in Gl 4.12 eingeht. Aus der folgenden Ableitung wird hervorgehen, welche Näherungen zur Bestimmung der makroskopischen Deformationspotentiale aus den gemessenen Druckkoeffizienten $\frac{\partial L}{\partial \lambda}$ notwendig werden.

Wegen der Spannungs-Dehnungs-Relationen in Tabelle 4.2 ist

$$\begin{aligned}\frac{\partial L}{\partial t_1} &= s_{11} E_1 + s_{12} E_2 + s_{13} E_3 + s_{14} E_4 \\ \frac{\partial L}{\partial t_2} &= s_{12} E_1 + s_{11} E_2 + s_{13} E_3 + s_{14} E_4 \\ \frac{\partial L}{\partial t_3} &= s_{13} E_1 + s_{13} E_2 + s_{33} E_3\end{aligned}\quad (4.13)$$

und zusammengefaßt unter Verwendung der Gl'n 4.4

$$\begin{aligned}\frac{\partial L}{\partial t_1} + \frac{\partial L}{\partial t_2} &= (s_{11} + s_{12}) E_a^m + 2s_{13} E_c^m \\ \frac{\partial L}{\partial t_3} &= s_{13} E_a^m + s_{33} E_c^m\end{aligned}\quad (4.14)$$

Nach Gl 6.4 (Anhang) ergibt sich mit Hilfe der Transformationsrelationen für die Elastizitätskoeffizienten des "macroscopic regime" und des kartesischen Koordinatensystems (Tab. 6.1b, Anhang)

$$\begin{aligned}\frac{\partial E}{\partial t_a} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial E}{\partial t_1} + \frac{\partial E}{\partial t_2} \right) \\ \frac{\partial E}{\partial t_c} &= \frac{\partial E}{\partial t_3}\end{aligned}\tag{4.15}$$

Gl 4.14 nach den Deformationspotentialen aufgelöst führt dann zu dem folgenden Ergebnis:

$$\begin{aligned}\varepsilon_a^m &= \frac{2s_{13} \frac{\partial E}{\partial t_c} - 2s_{33} \frac{\partial E}{\partial t_a}}{2s_{13}^2 - (s_{11} + s_{12})s_{33}} \\ -\varepsilon_c^m &= \frac{(s_{11} + s_{12}) \frac{\partial E}{\partial t_c} - 2s_{13} \frac{\partial E}{\partial t_a}}{2s_{13}^2 - (s_{11} + s_{12})s_{33}}\end{aligned}\tag{4.16}$$

Aus den letzten Gleichungen geht hervor, daß zur Bestimmung der makroskopischen Deformationspotentiale ε_a^m und ε_c^m neben den gemessenen Druckkoeffizienten

$$\frac{\partial E}{\partial X}(X|c) = - \frac{\partial E}{\partial t_1} \quad \text{und} \quad \frac{\partial E}{\partial X}(X|\bar{c}) = - \frac{\partial E}{\partial t_3}$$

Ergebnisse für $\frac{\partial E}{\partial t_2}$ erforderlich sind. Wir werden ε_a^m und ε_c^m wie KRISHCHUNAS u.M. in der Näherung für hexagonale Kristalle berechnen, für die

$$\frac{\partial E}{\partial t_1} = \frac{\partial E}{\partial t_2}$$

ist. Wegen (4.13) setzen wir also voraus, daß

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 \quad \text{und} \quad \varepsilon_4 = 0$$

ist. Mit dieser Annahme wird der Effekt der Symmetrieänderung auf die Energiebänder bei uniaxialen Spannungen senkrecht zur c-Achse vernachlässigt. Dieselbe Näherung wird gewöhnlich bei einem Vergleich von Ergebnissen unter hydrostatischem und unter uniaxialem Druck verwendet [12,25,36].

4.4 Ausblick auf die Diskussion der gemessenen Druckkoeffizienten

Mit den Gln 4.12 und 4.16 haben wir einen einfachen Zusammenhang zwischen den Meßgrößen $\frac{\partial E}{\partial X}$, $\frac{dE}{dT}$ und a_{λ}^m . Zu einem quantitativen Vergleich der Druckkoeffizienten $\frac{\partial E}{\partial X}$ mit den Temperaturkoeffizienten $\frac{dE}{dT}$ der untersuchten optischen Übergänge fehlen allerdings absolute Werte für $\frac{\partial E}{\partial T}$ und $a_R^i \varepsilon_R^i$. Wir können also nicht genau testen, ob die Druckmessungen mit den Temperaturmessungen übereinstimmen. Wir können aber die Druckkoeffizienten und die bis 200 K gemessene Temperaturabhängigkeit von $\frac{dE}{dT}$ dazu benutzen, die noch unbekannten Größen in Gl 4.12 abzuschätzen. Dazu müssen wir nur die Gesetzmäßigkeiten kennen, nach denen sich der Elektron-Phonon-Kopplungsterm und die thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei wachsender Temperatur ändern. Dies sind die einzigen Größen, die die Temperaturabhängigkeit von $\frac{dE}{dT}$ bestimmen (Gl 4.12). Ändern sich beide Größen nach verschiedenen Temperaturgesetzen, so lassen sich $\frac{\partial E}{\partial T}$ und $\frac{\partial E}{\partial T} = a_a^m \varepsilon_a^m + a_c^m \varepsilon_c^m + a_R^i \varepsilon_R^i$ durch theoretische Anpassung der Temperaturgänge von $\frac{dE}{dT}$ oder von $E(T)$ trennen. Die so aus den Temperaturmessungen gewonnenen Ergebnisse für $\frac{\partial E}{\partial T}$ können dann mit den makroskopischen Dilatationsanteilen ($a_a^m \varepsilon_a^m + a_c^m \varepsilon_c^m$) verglichen werden, wie sie aus den Druckmessungen resultieren. Die Abweichungen beider Ergebnisse sind auf die anharmonischen Effekte $a_R^i \varepsilon_R^i$ der inneren Dehnungen zurückzuführen. Sofern a_R^i gegeben ist, kennen wir damit die inneren Deformationspotentiale ε_R^i . Mit den Ergebnissen für ε_a^m , ε_c^m und ε_R^i lassen sich dann über die Gln 4.8 die mikroskopischen Deformationspotentiale ε_{r_1} , ε_{R_1} und ε_0 herleiten.

Dies sind die wesentlichen Züge der Diskussion der gemessenen Druckkoeffizienten in Kapitel 5. In Kapitel 5.1 werden die makroskopischen Deformationspotentiale berechnet und diskutiert. In

Kapitel 5.2 wird die Temperaturabhängigkeit der optischen Übergänge besprochen und mit den Ergebnissen der Druckmessungen verglichen. Die dabei gewonnenen Zahlenwerte für die ϵ_R^i werden dann in Kapitel 5.3 zur Berechnung der mikroskopischen Deformationspotentiale herangezogen, die an Hand eines Molekül-Orbital-Modells für die Elektronenzustände von Selen diskutiert werden.

Zuvor soll in diesem Kapitel als weitere Voraussetzung zur Diskussion in Kapitel 5 noch die Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter behandelt werden. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten liegen für Selen nur bei 300 K vor. Ihre Temperaturabhängigkeit kann aber aus Meßergebnissen bei tieferen Temperaturen am isomorphen Tellur ermittelt werden (Kap. 4.6). Im gleichen Zusammenhang werden wir den thermischen Ausdehnungskoeffizienten a_R^i des Kettenradius bei konstantem Volumen zahlenmäßig abschätzen, um später (Kap. 5.2) das Produkt $a_R^i \epsilon_R^i$ separieren zu können. Zur Abschätzung von a_R^i benötigen wir aber Zahlenwerte für die Relaxationskonstanten $R_{R\lambda}$, die im folgenden Abschnitt berechnet werden. Die Ergebnisse für die $R_{R\lambda}$ können dann nach Gl 4.6 auch zu einem Vergleich der experimentellen Deformationspotentiale ϵ_λ^m des "macroscopic regime" mit im "general regime" berechneten Deformationspotentialen ϵ_A^g herangezogen werden (Kap. 5.1). Schließlich verhelfen sie nach den Gl'n 4.8 zur Bestimmung der mikroskopischen Deformationspotentiale ϵ_{r_1} , ϵ_{R_1} und ϵ_θ (Kap. 5.3). Die Temperaturabhängigkeit des Elektron-Phonon-Kopplungsterms wird in Kapitel 5.2 im Zusammenhang mit der Diskussion der Temperaturverschiebungen der Anregungsenergien E behandelt.

4.5 Berechnung der Relaxationskonstanten für den Radius der Se-Te-Ketten

Die Relaxation des Kettenradius R, hervorgerufen durch von außen erzwungene Dehnungen der makroskopischen Gitterparameter a und c, ist eine elastische Eigenschaft des Kristallgitters. Die $R_{R\lambda}$ sind deshalb mit den elastischen Konstanten verknüpft. Nach der Theorie von BARRON u.M. gilt (Anhang, Gl 6.2):

$$R_{R\lambda} = - c_{R\lambda}^g / c_{RR}^g \quad (4.17)$$

Die Elastizitätsmoduln $c_{AB}^g = \frac{\partial t_A}{\partial \eta_B}$ (elastic stiffness constants) sind die inversen Größen zu den s_{BA}^g Elastizitätskoeffizienten (elastic compliance constants). Sie lassen sich nach der Methode der langen Wellen [38] an Hand von Gittermodellen gewinnen. Im "general regime" folgen sie bereits aus dem statischen Energieinhalt des Gitters durch zweifache Ableitung der elastischen Energiedichte W nach den Dehnungen [29]:

$$c_{AB}^g = \frac{\partial^2 W}{\partial \eta_A \partial \eta_B} \quad (4.18)$$

Kennen wir also den Zusammenhang $W = W(\eta_A)$, so können wir $R_{R\lambda}$ über die Gln 4.17 und 4.18 berechnen.

In harmonischer Näherung hängt W quadratisch von den Auslenkungen q_1 der Atome ab (Kap. 6.2, Anhang):

$$W = \frac{1}{2V} \sum_{k,l} \Phi_{kl} q_k q_l \quad (4.19)$$

V ist das Kristallvolumen und die Φ_{kl} sind Kraftkonstanten, die ein Maß für die Stärke der Bindungskräfte zwischen den Atomen darstellen. $\Phi_{kl} q_k$ ist die Kraft auf ein Atom k , hervorgerufen durch die Auslenkung des Atoms l um q_l . Die Indizes k, l stehen also für Lage- (Atomorte) und Richtungskordinaten (Richtungen der Auslenkungen und Kräfte).

Die Kraftkonstanten Φ_{kl} (general force constants) in Gl 4.19 sind i. a. für spezielle Kristallgitter unbekannt. Ihre Anzahl läßt sich aber durch Symmetrieeigenschaften von W und vereinfachende Annahmen über die Wechselwirkungskräfte zwischen den Atomen reduzieren, so daß die wenigen verbleibenden Modellkonstanten k_{kl} (model force constants) durch Anpassung an experimentelle Größen bestimmt werden können. ~~Das~~ auf diese Weise resultierende Gittermodell kann dann zur Berechnung anderer gitterdynamischer

Größen verwendet werden, wie z.B. bei Selen zur Berechnung der Relaxationskonstanten $R_{R\lambda}$.

4.5.1 Die verwendeten Gittermodelle

Wir werden zur Diskussion der gemessenen Druckkoeffizienten sowohl die $R_{R\lambda}$ für Selen als auch die für Tellur benötigen. Zu ihrer Berechnung verwenden wir die Gittermodelle von NAKAYAMA u.M. [30-32] und von GIBBONS [33], die an die makroskopischen Elastizitätsmoduln c_{ij} und an Energien der optischen r-Phononen angepaßt sind.

Die elastische Energiedichte W des Se-Te-Gitters wird in diesen Modellen durch fünf Kraftkonstanten repräsentiert:

die Dehnungskonstanten ("bond stretching")

k_r , für Dehnungskräfte zwischen nächsten Nachbarn mit dem Abstand r_1 ,
und

k_R , für Dehnungen der Gitterkonstanten R_1 (übernächste Nachbarn),

eine Winkelkonstante ("angle bending")

k_θ , für die Änderung des kovalenten Bindungswinkels,
und die Korrelationsterme

$k_{rr'}$, als der Kraft pro Einheitslänge auf ein Kettenatom i in Richtung der Verbindungslinie zum benachbarten Atom $(i+1)$, hervorgerufen durch die Auslenkung des übernächsten Atoms $(i+2)$ derselben Kette in Richtung seiner Bindung zum Atom $(i+1)$,
und

$k_{r\theta}$. $k_{r\theta}(r, \Delta\theta)$ ist die Kraft auf ein Atom i in Richtung seiner Bindung zum Nachbaratom $(i+1)$ bei Änderung des Winkels θ_i oder $\theta(i+1)$ um $\Delta\theta$.

Zur Verbesserung des Modells wurde zusätzlich eine Dehnungskonstante

k_R , für Änderungen der Abstände a zwischen viertnächsten Nachbarn eingeführt [32,33], die aber in die Berechnung der $R_{R\lambda}$ nicht eingeht.

G1 4.19 reduziert sich damit zu [32,33]:

$$\Delta W = [3k_r(\Delta r_1)^2 + 6k_R(\Delta R_1)^2 + 3k_\theta(r_1\Delta\theta)^2 + 9k_{R'}(\Delta a)^2 + 6k_{rr'}(\Delta r_1)^2 + 12k_{r\theta}(\Delta r_1)(r_1\Delta\theta)]/2V_z \quad (4.20)$$

Die Summation k, l ist über die Einheitszelle ausgeführt und deren Volumen V_z anstelle von V eingesetzt worden. Die durch Anpassung an das Experiment* gewonnenen Zahlenwerte für die Kraftkonstanten sind in Tabelle 4.3 zusammengestellt. Für Tellur sind sowohl die Ergebnisse von NAKAYAMA u.M. (N) als auch die von GIBBONS (G) angegeben.

Tabelle 4.3. Kraftkonstanten (10^5 dyn/cm) für das Selen- und das Tellurgitter

	k_r	k_θ	$k_{rr'}$	$k_{r\theta}$	k_R	$k_{R'}$
Se (N) ^a	1.18	0.179	0.045	0.012	0.046	0.011
(N) ^b	0.707	0.110	0.131	0.113 ^c	0.164	
Te (G) ^d	0.625	0.100	0.031	0.056	0.125	0.019

a nach [30,32]

b nach [31]

c nach [39]

d nach [33]

4.5.2 Ergebnisse

Mit (4.20) erhalten wir über Gl 4.18 gegenüber dem einfacheren von BARRON u.M [29] verwendeten Gittermodell:

$$\begin{aligned}
 c_{aa}^g &= 3r^2[2K_R(r-p)^2 + 3K_{R'}l/V_z] \\
 c_{cc}^g &= 3q^4[K_R + 2K_R + 16K_\theta p^4 + 2K_{R'} + 12K_{R\theta}(1-q^2)l/V_z] \\
 c_{ac}^g &= 6K_R q^2 r(r-p)/V_z \\
 c_{RR}^g &= 2p^2[8K_R p^2 + K_R(4p-3r)^2 + 72K_\theta p^2 q^4 + 16K_{R'} p^2 - 96K_{R\theta} p^2 q^2]l/3V_z \\
 c_{Ra}^g &= K_R p r(8p-6r)(r-p)/V_z \\
 c_{Rc}^g &= p q^2[4K_R p + K_R(8p-6r) - 48K_\theta p^3 q^2 + 8K_{R'} + 8K_{R\theta} p(4p^2-3q^2)l/V_z]
 \end{aligned}
 \tag{4.21}$$

Die analog zu [29] verwendeten Abkürzungen sind:

$$\begin{aligned}
 K_R &= r_1^2 k_R & K_R &= r_1^4 k_R / R_1^2 & K_\theta &= r_1^2 k_\theta / \sin^2 \theta \\
 K_{R'} &= r_1^2 k_{R'} & K_{R\theta} &= r_1^2 k_{R\theta} / \sin \theta & K_{R'} &= r_1^2 k_{R'}
 \end{aligned}$$

Die Konstanten p, q und r haben dieselbe Bedeutung wie in (4.8):

$$p = 3R/2r_1 \quad q = c/3r_1 \quad r = a/r_1$$

Das Volumen der Einheitszelle berechnet sich aus den makroskopischen Gitterkonstanten nach:

$$V_z = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$$

Setzen wir die Zahlenwerte für die Gitterkonstanten (Tab. 4.1) und für die Kraftkonstanten der Gittermodelle von NAKAYAMA u.M. und von GIBBONS (Tab. 4.3) in die Gln 4.21 ein, so ergeben sich die Zahlen für die Elastizitätsmoduln des "general regime" in Tabelle 4.4. Über Gl 4.17 berechnen wir damit die Relaxationskonstanten $R_{R\lambda}$, deren Ergebnisse ebenfalls in Tabelle 4.4 eingetragen sind. Die Verhältnisse der $c_{AB}^g(\text{Se})$ zu den $c_{AB}^g(\text{Te})$

Tabelle 4.4. Elastizitätsmoduln c_{AB}^g (10^{11} dyn/cm²) und Relaxationskonstanten R_{RA} von Selen und Tellur nach den Gittermodellen von NAKAYAMA u.M. (N) und von GIBBONS (G)

	Selen	Tellur		$c_{AB}^g(\text{Se})/c_{AB}^g(\text{Te})$	
	(N)	(N)	(G)	(N)	(N,G)
c_{aa}^g	4.72	11.11	11.78	0.42	0.40
c_{ac}^g	1.01	3.66	2.79	0.28	0.36
c_{Ra}^g	-1.28	-3.46	-2.64	0.37	0.48
c_{RR}^g	7.60	4.63	4.68	1.64	1.62
c_{Rc}^g	3.73	3.19	1.80	1.17	2.07
c_{cc}^g	8.73	12.45	8.39	0.70	1.04
R_{Ra}	0.17	0.75	0.58		
R_{Rc}	-0.49	-0.69	-0.39		

sind zum Vergleich der Resultate für Selen und für Tellur angegeben.

Die Interpretation der Zahlenwerte für die R_{Ra} in Tabelle 4.4 ist einfach und nicht überraschend: Der Kettenradius R nimmt bei Dehnungen von a und bei konstantem c zu ($R_{Ra} = \partial \eta_R / \partial \eta_a$); bei Dehnung von c und bei konstantem a nimmt er ab. Im ersten Falle ist die Relaxation des Kettenradius in Tellur stärker als in Selen; im zweiten Falle ist sie für beide Kristalle von gleicher Größenordnung. Das ist aber bei der stärkeren Anisotropie des Selengitters gegenüber der von Tellur zu verstehen [40, 41]: die Bindungen zwischen den Ketten sind in Selen schwächer als

in Tellur, so daß die Kettenatome bei einer isotropen makroskopischen Dehnung senkrecht zur c-Achse in Tellur weiter mitgezogen werden als in Selen; die stärkeren kovalenten Bindungen innerhalb der Ketten, die bei Dehnungen von c hauptsächlich beansprucht werden, sind dagegen in beiden Kristallen ähnlich.

Qualitativ stimmen also die Rechenergebnisse in Tabelle 4.4 mit den elastischen Eigenschaften des Selen- und des Tellurgitters überein. Daß diese Eigenschaften nicht quantitativ richtig wiedergegeben werden, ist schon an den Abweichungen zu erkennen, die aus den beiden Gittermodellen für Tellur resultieren (Tab. 4.4). Um zuverlässigere Zahlenangaben für die $R_{R\lambda}$ zu erhalten, prüfen wir zunächst die Übereinstimmung der theoretischen mit experimentellen Ergebnissen.

4.5.3 Konsistenz der Ergebnisse mit dem Experiment

Wir berechnen aus den c_{AB}^g die makroskopischen Elastizitätsmoduln c_{ij} und vergleichen diese mit den entsprechenden Meßwerten. Für die Transformation vom "general regime" in das kartesische Koordinatensystem gelten die Relationen (Tab. 6.1b, Anhang):

$$2(c_{11} + c_{12}) = c_{aa}^g + R_{Ra}c_{Ra}^g \quad (4.22a)$$

$$2c_{13} = c_{ac}^g + \frac{1}{2}(R_{Ra}c_{Rc}^g + R_{Rc}c_{Ra}^g) \quad (4.22b)$$

$$c_{33} = c_{cc}^g + R_{Rc}c_{Rc}^g \quad (4.22c)$$

makroskopische Elastizitätsmo- dulen	Anteil bei konstantem Kettenradius	Relaxationsanteil
--	--	-------------------

Tabelle 4.5. Experimentelle und berechnete Elastizitätsmoduln (10^{11} dyn/cm²) von Selen und Tellur

		$c_{11} + c_{12}$	c_{13}	c_{33}
Se	experiment. ^a	2.58	2.62	7.41
	theoret. (N)	2.14	0.82	7.58
Te	experiment. ^b	4.64	2.50	7.22
	theoret. (N)	4.26	3.02	10.25
	theoret. (G)	5.15	1.90	7.70

a nach [42]

b nach [43]

Wie die makroskopischen Deformationspotentiale setzen sich die c_{ij} also aus einem makroskopischen Anteil bei konstantem Kettenradius und aus einem Relaxationsanteil der inneren Dehnungen zusammen, wobei der erste Term jeweils dominiert (s. Tab. 4.4).

Die mit den Gln 4.22 berechneten c_{ij} für symmetrieeerhaltende Gitterdeformationen sind in Tabelle 4.5 den zugehörigen experimentellen Größen gegenübergestellt. Die Abweichungen zwischen Theorie und Experiment bewegen sich weitgehend innerhalb der Fehler, die auch bei der Anpassung der Kraftkonstanten zugelassen wurden [30-33]. Eine größere Diskrepanz tritt nur bei $c_{13}(\text{Se})$ und bei $c_{33}(\text{Te})$ auf. Für den zu kleinen Wert von $c_{13}(\text{Se})$ kann nach Gl 4.22b das Rechenergebnis für $c_{ac}^g(\text{Se})$ verantwortlich sein. Dies stimmt auch damit überein, daß die Verhältnisse $c_{ac}^g(\text{Se})/c_{ac}^g(\text{Te})$ (s. Tab. 4.4) zu klein sind: Nach einem Hinweis von STUKE [40] sind nämlich die durch die Wechselwirkung zwischen den Ketten ("inter-chain-coupling") bestimmten Elastizitätsmoduln in Selen nahezu halb so groß wie in Tellur. Da die oberhalb der Strichteilung in Tabelle 4.4 aufgeführten c_{AB}^g nur von den Kraftkonstanten k_R und k_R' für die Bindungskräfte zwischen den Ketten abhängen (Gln 4.21), sind also die entsprechenden Verhältnisse $c_{AB}^g(\text{Se})/c_{AB}^g(\text{Te})$ in Tabelle 4.4 im Durchschnitt zu klein. In den verwendeten Gittermodellen sind danach die Wechselwirkungskräfte zwischen den Ketten in Selen gegenüber Tellur unterrepräsentiert.

Umgekehrt sind die Bindungskräfte innerhalb der Ketten ("intra-chain-coupling") für Selen relativ zu Tellur zu stark repräsentiert, denn die durch "intra-chain-coupling" bestimmten c_{AB}^g (unterhalb der Strichteilung in Tab. 4.4) sollten für Selen annähernd die gleichen Werte haben wie für Tellur [40]. Im Durchschnitt sind aber die zugehörigen Verhältniszahlen größer als 1 (Tab. 4.4). Das nach den Gittermodellen von NAKAYAMA u.M. zu kleine Ergebnis für das Verhältnis der c_{cc}^g ($c_{cc}^g(\text{Se})/c_{cc}^g(\text{Te}) = 0.7$) ist auf den relativ hohen Wert für $c_{cc}^g(\text{Te})$ zurückzuführen ($c_{cc}^g(\text{Te}) = 12.45 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$). Mit Gl 4.22c ergibt sich dadurch

für das nach (N) berechnete $c_{33}(\text{Te})$ eine starke Abweichung gegenüber dem Meßwert (Tab. 4.5). Aus der Bestimmungsgleichung für c_{cc}^g in (4.21) und den Kraftkonstanten in Tabelle 4.3 folgt, daß dies hauptsächlich auf die Korrelationsterme $k_{rr'}$ und $k_{r\theta}$ zurückzuführen ist, deren Zahlenwerte bei (G) um 50-75% kleiner sind als bei (N).

Diese Mängel der verwendeten Gittermodelle können natürlich die Rechenergebnisse für die Relaxationskonstanten $R_{R\lambda}$ verfälschen. Wir wollen untersuchen, ob die Zahlenangaben in Tabelle 4.4 korrigiert werden können.

4.5.4 Korrektur der Ergebnisse

a. Die Relaxationskonstanten von Tellur

Die aus den Gittermodellen von NAKAYAMA u.M. (N) und von GIBBONS (G) für Tellur abgeleiteten Konstanten R_{Rc} für die Relaxation des Kettenradius bei Dehnung des Gitterparameters c weichen um nahezu 45% voneinander ab, während die R_{Ra} verhältnismäßig gut übereinstimmen (Tab. 4.4). Bilden wir aus (N) und (G) die Mittelwerte der Relaxationsanteile in den Gln 4.22, so ergibt sich (in Einheiten 10^{11} dyn/cm^2):

$$\begin{aligned} c_{11} + c_{12} &= 4.54(\text{N}) \quad \text{bzw.} \quad 4.87(\text{G}) \quad \text{gegenüber} \quad 4.64(\text{exp}) \\ c_{13} &= 2.66(\text{N}) \quad \text{bzw.} \quad 2.22(\text{G}) \quad \text{gegenüber} \quad 2.50(\text{exp}) \\ c_{33} &= 11.1(\text{N}) \quad \text{bzw.} \quad 7.04(\text{G}) \quad \text{gegenüber} \quad 7.22(\text{exp}) \end{aligned}$$

Die Ergebnisse stimmen zum größten Teil genauer als 10% mit dem Experiment überein. Wir erhalten deshalb mit den Mittelwerten der $R_{R\lambda}$ in Tabelle 4.4 verhältnismäßig zuverlässige Zahlenangaben für die Relaxationskonstanten von Tellur, deren Fehler wir zu ± 0.1 abschätzen können:

$$R_{Ra}(\text{Te}) = 0.66 \pm 0.1$$

$$R_{Rc}(\text{Te}) = -0.54 \pm 0.1$$

Die starke Abweichung für $c_{33}(N)$ ($c_{33}(N) = 11.1$) folgt aus dem zu großen Wert für c_{CC}^g (s. Kap. 4.5.3). c_{CC}^g geht aber in die Berechnung der R_{RA} nicht ein ($R_{RA} = -c_{RA}^g/c_{RR}^g$).

b. Die Relaxationskonstanten von Selen

Nach dem Hinweis von STUKL und dem Vergleich der berechneten c_{AB}^g von Selen und Tellur in Tab. 4.4 sind die Bindungskräfte zwischen den Ketten im verwendeten Gittermodell für Selen gegenüber denen für Tellur unterrepräsentiert, im Gegensatz zu den kovalenten Bindungskräften innerhalb der Ketten (Kap. 4.5.3). Als Folge werden vor allem die Ergebnisse für $R_{Ra} = -c_{Ra}^g/c_{RR}^g$ verfälscht, da c_{Ra}^g im Zähler durch "inter-chain-coupling" und c_{RR}^g im Nenner durch "intra-chain-coupling" bestimmt sind (Gln 4.21). Bei $R_{RC} = -c_{RC}^g/c_{RR}^g$ dagegen hängt sowohl der Zähler als auch der Nenner hauptsächlich von den kovalenten Bindungskräften ab. Man erwartet also, daß das Rechenergebnis für $R_{Ra}(\text{Se})$ gegenüber den Werten für $R_{Ra}(\text{Te})$ zu klein ist. Das heißt zunächst noch nicht, daß der absolute Zahlenwert von 0.17 für $R_{Ra}(\text{Se})$ zu klein ist; genauso können die $R_{Ra}(\text{Te})$ zu hoch sein. Die gute Übereinstimmung der $R_{Ra}(\text{Te})$ nach (N) und (G) deutet aber darauf hin, daß der erste Fall vorliegt. Dasselbe folgt auch aus dem Vergleich der Theorie mit dem Experiment in Tabelle 4.5:

Nehmen wir an, daß die Abweichungen der errechneten Werte für das Verhältnis $c_{AB}^g(\text{Se})/c_{AB}^g(\text{Te})$ von den experimentell beobachteten Verhältniszahlen 0.5 ("inter-chain-coupling") und 1 ("intra-chain-coupling") auf die theoretischen Werte der $c_{AB}^g(\text{Se})$ von Selen zurückzuführen sind, dann ist $c_{RR}^g(\text{Se})$ zu groß, und $c_{ac}^g(\text{Se})$ und $c_{aa}^g(\text{Se})$ sind zu klein (Tab. 4.4). Folglich ergibt sich die starke Abweichung zwischen den experimentellen und theoretischen Ergebnissen für $c_{13}(\text{Se})$ in Tabelle 4.5, denn die beiden Terme in Gl 4.22b sind zu klein und positiv. In Gl 4.22a ist der Relaxationsterm negativ, so daß sich die Fehler von c_{aa}^g und von c_{RR}^g teilweise kompensieren und die theoretischen und experimentellen Zahlenergebnisse für $c_{11} + c_{12}$ nur um 17% voneinander abweichen.

Die Relaxationskonstante R_{Ra} für Selen ist also mit 0.17 zu klein. Zur Korrektur verwenden wir den Hinweis von STUKE und beziehen die $c_{AB}^g(\text{Se})$ auf die Mittelwerte der $c_{AB}^g(\text{Te})$:

$$\begin{aligned} c_{RR}^g(\text{Se}) &\approx c_{RR}^g(\text{Te}) \approx 4.65 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2 \\ c_{RC}^g(\text{Se}) &\approx c_{RC}^g(\text{Te}) \approx 2.49 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2 \\ c_{Ra}^g(\text{Se}) &\approx \frac{1}{2} c_{Ra}^g(\text{Te}) \approx -1.52 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2 \end{aligned}$$

Damit erhalten wir

$$\begin{aligned} R_{Ra}(\text{Se}) &\approx 0.33 && \text{gegenüber } 0.17 \text{ (Tab. 4.4)} \\ R_{RC}(\text{Se}) &\approx -0.54 && \text{gegenüber } -0.49 \text{ (Tab. 4.4)} \end{aligned}$$

4.6 Temperaturabhängigkeit der thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Se-Te-Gitters

Für Selen sind die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der makroskopischen Gitterparameter a und c nur bei 300 K bekannt [44, 45]. Ihre Temperaturabhängigkeit interessiert im Zusammenhang mit den Temperaturverschiebungen der Energien E der optischen Übergänge (s. Kap. 4.4). Am isomorphen Tellur liegen Meßwerte für a_a^m und a_c^m bis herunter zu 2 K vor [46, 47]. Auch der thermische Ausdehnungskoeffizient a_R^g des Kettenradius R ist für Tellur untersucht [33, 48].

Auf Grund der Ähnlichkeit der Bindungsverhältnisse im Selen- und Tellurgitter ist zu erwarten, daß sich die Gitterkonstanten bei der Kristalle bei wachsender Temperatur ähnlich verhalten. Wir versuchen deshalb die Meßkurven von Tellur theoretisch anzupassen und aus dem Temperaturgang der $a_A^g(\text{Te})$ die Temperaturabhängigkeit der thermischen Ausdehnungskoeffizienten $a_A^g(\text{Se})$ von Selen

herzuleiten. Wir verwenden die quasiharmonische Näherung, die im Anhang (Kap. 6.2) ausführlicher dargestellt ist.

4.6.1 Quasiharmonische Näherung

In quasiharmonischer Näherung gilt für die thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Se-Te-Gitters (Gl 6.13, Anhang):

$$a_A^g = -\frac{1}{2NV} \sum_B s_{AB}^g \sum_{\vec{k}, \nu} \frac{\partial \ln \omega^2(\vec{k}, \nu)}{\partial \eta_B} C(\vec{k}, \nu)$$

oder umgeformt

$$a_A^g = -\frac{1}{2NV} \sum_{\vec{k}, \nu} \frac{C(\vec{k}, \nu)}{\omega^2(\vec{k}, \nu)} \frac{\partial (\omega^2(\vec{k}, \nu))}{\partial t_A} \quad (4.23)$$

wobei die im "macroscopic regime" definierten thermischen Ausdehnungskoeffizienten mit den entsprechenden im "general regime" übereinstimmen (Tab. 6.1b, Anhang):

$$a_\lambda^m = a_\lambda^g$$

Gl 4.23 verknüpft die Dehnungsänderung von a , c oder R mit der bei dieser Dehnungsänderung erfolgenden relativen Änderung der Kraftkonstanten ϕ_{k1} der harmonischen Oszillatoren des Gitters, denn diese sind proportional zum Quadrat der Eigenfrequenzen $\omega(\vec{k}, \nu)$ multipliziert mit der Masse m der Oszillatoren. Summiert wird über die Moden $(\vec{k}, \nu)$, die die Dehnungsänderung bei zunehmender Temperatur bewirken, hervorgerufen durch die Anharmonizität der Gitterpotentiale und die anwachsenden Schwingungsamplituden der Atome. Der Gewichtungsfaktor $C(\vec{k}, \nu)$ gibt den Beitrag der Mode $(\vec{k}, \nu)$ zur spezifischen Wärmekapazität des Gitters und gewährleistet, daß nur über die thermisch angeregten Phononen summiert wird.

Die Gewichtungsfaktoren $C(\vec{k}, \nu)$ bestimmen also die Temperaturabhängigkeit, die Faktoren der relativen Änderung von $\omega^2(\vec{k}, \nu)$ bei Zugspannungen t_A die Stärke der thermischen Ausdehnung. Diese

Faktoren sind proportional zu den Druckkoeffizienten der Phononen ($\vec{k}, \nu$) bzw. der Kraftkonstanten ϕ_{kl} , die die Energien dieser Phononen bestimmen. Sind die Druckkoeffizienten aller Phononen gleich, so ist die Temperaturabhängigkeit der thermischen Ausdehnungskoeffizienten in quasiharmonischer Näherung durch die spezifische Wärmekapazität

$$C = \sum_{\vec{k}, \nu} C(\vec{k}, \nu)$$

des Gitters gegeben, denn die identischen Faktoren von $C(\vec{k}, \nu)$ können dann vor die Summe in (4.23) gezogen werden. Im allgemeinen sind die thermischen Ausdehnungskoeffizienten nur bei tiefen Temperaturen proportional zu C ($C \propto T^3$). Die Druckkoeffizienten der bei diesen Temperaturen angeregten Phononen beschreiben nämlich die Druckabhängigkeit der Elastizitätsmoduln und sind unabhängig vom Wellenvektor $\vec{k}$. Werden dagegen bei wachsender Temperatur Phononen höherer Energie angeregt, deren Druckkoeffizienten stark von denen der Phononen kleinerer Energie abweichen, so sind drastische Änderungen der thermischen Ausdehnungskoeffizienten möglich [37]. Dies ist im Se-Te-Gitter zum Teil der Fall.

4.6.2 Die gemessenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten

Abbildung 4.2 zeigt die gemessenen Werte der thermischen Ausdehnungskoeffizienten

$$a_{\perp} = a_a^m \quad \text{und} \quad a_{\parallel} = a_c^m$$

von Tellur (Kreise) und Selen (Quadrate). Die eingezeichneten Kurven interessieren erst im Zusammenhang mit der theoretischen Anpassung dieser Meßpunkte in Kapitel 4.6.4. In beiden Kristallen nimmt der Gitterparameter a bei wachsender Temperatur zu, und die Höhe der Einheitszelle nimmt ab. Dieses anisotrope Verhalten ergibt sich aus den anisotropen Bindungsverhältnissen des Se-Te-Gitters [35] und ist dementsprechend für Selen ausgeprägter als für Tellur.

Die Temperaturabhängigkeit der a_{λ}^m von Tellur läßt sich an Hand

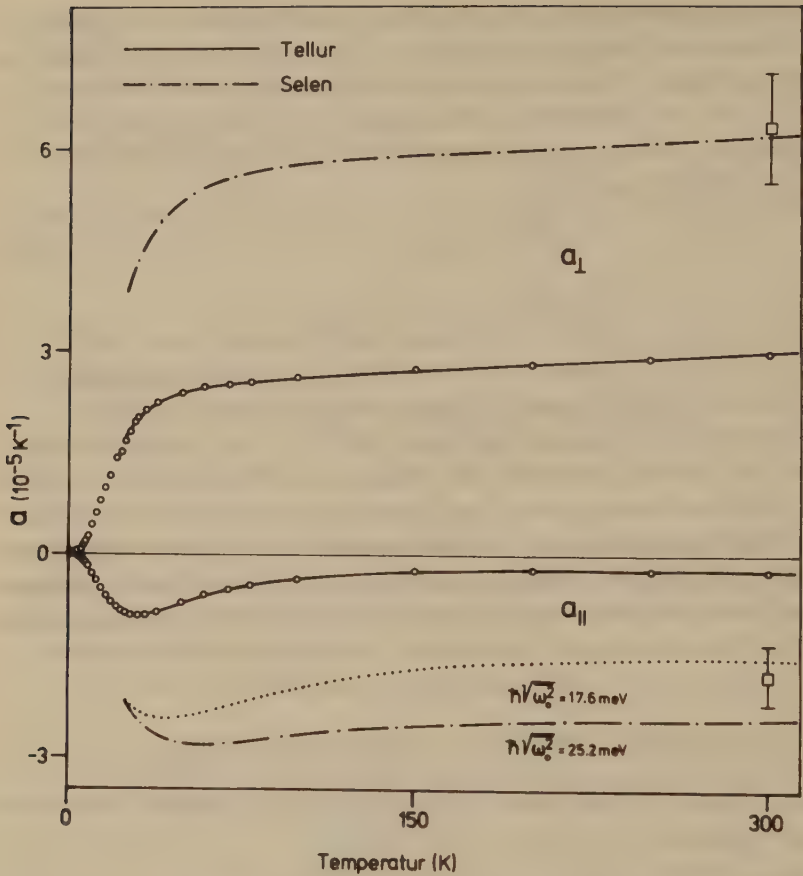


Abb. 4.2. Makroskopische thermische Ausdehnungskoeffizienten $a_{\perp} = a_{\perp}^m$ und $a_{\parallel} = a_{\parallel}^m$ von Tellur (o nach [47]) und von Selen ($\square$ nach [45]). Die durchgezogenen Kurven sind theoretisch angepaßt, die strichpunktierten nach diesen Anpassungen berechnet (s. Kap. 4.6.4)

von Gl 4.23 interpretieren. $a_{\perp} = a_{\perp}^m$ nimmt bei wachsender Temperatur zu, d.h. die Energien der die thermische Ausdehnung des Gitterparameters a hervorrufoenden Phononen werden bei isotropen Zugspannungen t_a senkrecht zur c-Achse erniedrigt, als Folge der Abnahme der zugeordneten Kraftkonstanten bei einer Deh-

nung des statischen Gitters senkrecht zur c-Achse (Gl 4.23). Der lineare Anstieg von $a_{\perp}$ bei höheren Temperaturen ist auf anharmonische Effekte höherer Ordnung zurückzuführen [47], denn in quasiharmonischer Näherung sollten die a_A^g oberhalb der Debyetemperatur konstant sein (Gl 4.23). Die Temperaturabhängigkeit von $a_{\parallel} = a_C^m$ erklärt sich dann von selbst. Dieselben Phononen, die sich bei tiefen Temperaturen anregen lassen und zur Dehnung von a führen, bewirken eine Verkleinerung von c , so daß $a_{\parallel}$ zunächst abfällt. Unter Zugspannungen t_c nehmen ihre Energien also zu (Gl 4.23). Bei höheren Temperaturen steigt $a_{\parallel}$ wieder an, so daß die Energien der bei diesen Temperaturen angeregten Phononen bei Zugspannungen t_c parallel zur c-Achse abnehmen müssen. Die bei tiefer Temperatur angeregten Phononen haben wir den akustischen Schwingungen zuzuschreiben, deren Energie durch die Wechselwirkung zwischen den Ketten bestimmt ist; die Phononen höherer Energie sind den optischen Gitterschwingungen zuzuordnen, die von den stärkeren Kraftkonstanten der kovalenten Bindung innerhalb der Schraubenketten abhängen.

Die entgegengesetzte Verschiebung der Energien dieser beiden Typen von Gitterschwingungen bei Zugspannungen t_c zeigt sich auch bei Messungen unter hydrostatischem Druck p , und zwar sowohl für Tellur als auch für Selen. Die optischen A_1 - und E-Moden verschieben sich bei zunehmendem Druck p zu kleinerer Energie [39]; die optische A_2 -Mode und die akustischen Schwingungen verschieben sich in die entgegengesetzte Richtung [39,49,50]. Die A_2 -Mode, mit der für die optischen Phononen kleinsten Energie, hängt wie die akustischen Phononen hauptsächlich von der Wechselwirkung zwischen den Ketten ab ("chain twisting mode"). Insbesondere folgt aus den Raman-Messungen unter hydrostatischem Druck von RICHTER u.M., daß sich die Kraftkonstanten des Tellur- und des Selengitters mit zunehmendem Druck p gleich ändern [39]. Die Druckkoeffizienten $\partial(m\omega^2)/\partial p$ haben für die optischen Γ -Phononen in beiden Kristallen angenähert denselben Wert.

Es leuchtet ein, daß wir diese Ergebnisse benutzen können, um aus den gemessenen Temperaturgängen der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Tellur ein qualitatives Bild über die Temperaturabhängigkeit der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Selen zu erhalten. Wegen der Verknüpfung $-\alpha/\alpha p = 2\alpha/\alpha t_a + \alpha/\alpha t_c$ zwischen hydrostatischen und uniaxialen Druckkoeffizienten (s. Gl 6.5, Anhang) nehmen wir an, daß sich die Kraftkonstanten auch bei uniaxialen Druckspannungen t_a und t_c für beide Kristalle gleich ändern. Die Faktoren $\alpha(m\omega^2)/\alpha t_A$ in Gl 4.23 werden dann für Selen und Tellur identisch. Wir passen also die Meßkurven von Tellur mit Gl 4.23 an und übernehmen die Anpaßparameter $\alpha(m\omega^2)/\alpha t_A$ zur Berechnung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Selen, natürlich unter Berücksichtigung des gegenüber Tellur geänderten Phononspektrums $\omega(\vec{k}, \nu)$, der atomaren Masse m und des Gleichgewichtsvolumens V_z der Einheitszelle (s. Gl 4.23). Zur Reduktion der Anzahl der Anpaßparameter ist dabei das Phononspektrum durch ein vereinfachtes Modell zu ersetzen.

4.6.3 Beschreibung des zur Anpassung verwendeten Modells

Wir werden die Dispersion der Phononzweige vernachlässigen, was für die optischen Phononen gerechtfertigt erscheint [11, 32, 51, 52]. Wir wollen zeigen, daß zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der thermischen Ausdehnungskoeffizienten auch für die akustischen Phononen ein Einstein-Modell ausreicht.

Dazu berechnen wir aus den Meßwerten für $a_1(\text{Te})$ die Quotienten $a_1(\text{Te})/C(\hbar\omega)$ und setzen für die Phononenergie im Nenner Parameterwerte ein (Gl 6.8, Anhang). Das Ergebnis ist in Abbildung 4.3 für Phononenergien um 5 meV dargestellt. Für die Phononen hoher Zustandsdichte bei 5.3 meV, deren Energie aus Neutronenstreuexperimenten bekannt ist [53], ist dieses Verhältnis über einen weiten Temperaturbereich konstant. Folglich bestimmt die Wärmekapazität der 5.3-meV-Phononen in diesem Temperaturbereich die Temperaturabhängigkeit von $a_1(\text{Te})$:

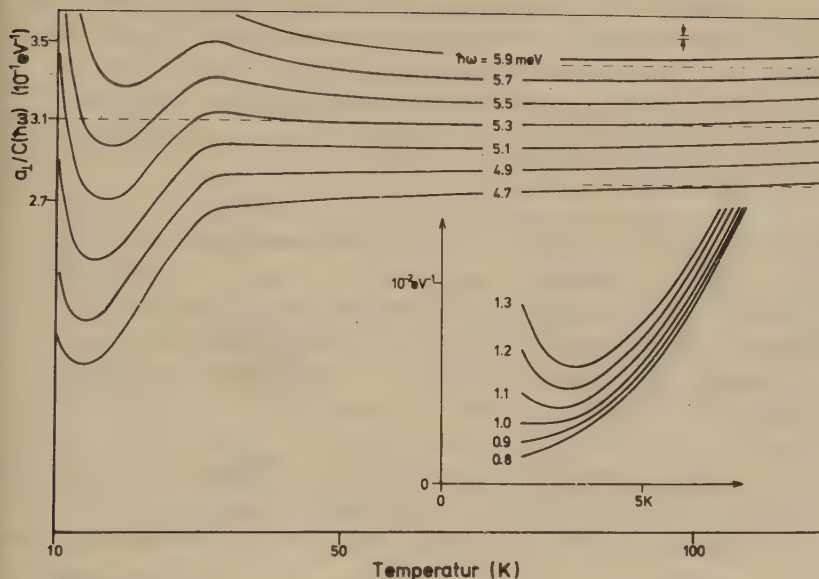


Abb. 4.3. Berechnung des Verhältnisses der Meßwerte für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten a_l von Tellur (nach [47]) zur spezifischen Wärmekapazität eines Phonons der Energie $\hbar\omega$ in Abhängigkeit von der Temperatur

$$a_l(T_e) = \text{const} \cdot C(\hbar\omega = 5.3 \text{ meV}), \quad 30 \text{ K} \leq T \leq 100 \text{ K} \quad (4.24)$$

Der lineare Anstieg oberhalb etwa 100 K ist auf die anharmonischen Effekte höherer Ordnung (s. Kap. 4.6.2) und die scharfe Struktur unterhalb 30 K auf kritische Punkte niedrigerer Energie zurückzuführen [47]. Oberhalb 30 K sind die Beiträge dieser Zustände zu $a_l(T_e)$ gegen die der 5.3-meV-Phononen vernachlässigbar (Gl 4.24). Setzen wir im Nenner von $a_l(T_e)/C(T_l)$ kleinere Parameterwerte für $\hbar\omega$ ein, so ergibt sich die Kurvenschar im unteren Teil von Abbildung 4.3. Wir finden, daß $a_l(T_e)$ bei tiefer Temperatur mit der Wärmekapazität von Phononen bei 1 meV anwächst, deren Druckkoeffizienten offenbar wie die der Phononen bei 5.3 meV verhältnismäßig

groß sind. Andernfalls müßte $a_{\perp}(\text{Te})$ proportional zu T^3 ansteigen [47]. Diese starke Druckabhängigkeit kritischer Punkte der Zustandsdichte akustischer Phononen an der Oberfläche der βZ läßt sich als Aufspaltungseffekt beim Übergang vom hexagonal primitiven Gitter mit Gitterkonstanten a und $c/3$ zum Se-Te-Gitter erklären [47].

Nach Gl 4.24 können die durch "inter-chain-coupling" bestimmten Phononen, die das Anwachsen von $a_{\perp}(\text{Te})$ bei tiefen Temperaturen verursachen, zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der thermischen Ausdehnungskoeffizienten oberhalb 30 K durch ein Einstein-Modell angenähert werden. Wir erhalten mit diesem Modell anstelle von (4.23):

$$a_A^g = - \frac{1}{mV_z} \left\{ P_A^a \frac{C(\omega_a)}{\omega_a^2} + \sum_n \frac{C(\omega_n)}{N \omega_n^2} \frac{\partial (m\omega_n^2)}{\partial t_A} \right\} \quad (4.25)$$

Der zweite Term beschreibt den Beitrag der optischen Phononen und ist nach (4.24) für $a_{\perp}(\text{Te})$ vernachlässigbar. Mit n sind die obersten fünf durch "intra-chain-coupling" beeinflussten optischen Phononzweige durchnummeriert. P_A^a ist proportional zum Druckkoeffizienten $\partial (m\omega_a^2)/\partial t_A$ des akustischen Zweiges der Energie $\hbar\omega_a = 5.3$ meV und wird als Anpaßparameter verwendet. Mit Gl 4.25 ist a_A^g in zwei Terme mit Druckkoeffizienten entgegengesetzten Vorzeichens aufgeteilt. In grober Näherung können wir deshalb (analog zu Gl 6.8, Anhang) über die ω_n^2 mitteln und erhalten als Anpaßformeln für $T \gtrsim 30$ K:

$$a_A^g = - \frac{1}{mV_z} \left\{ P_A^a \frac{C(\omega_a)}{\omega_a^2} + P_A^o \sum_n \frac{C(\omega_n)}{\omega_o^2} \right\} + \frac{\partial a_A^g}{\partial T}(T > \theta_D) \cdot T \quad (4.26)$$

Der Zusatzterm $\frac{\partial a_A^g}{\partial T}(T > \theta_D)$ berücksichtigt die **lineare Temperaturabhängigkeit** der a_A^g bei $T > \theta_D$ auf Grund anharmonischer Lffekte höherer Ordnung (s. kap. 4.6.2) und kann für Selen als von gleicher Größenordnung angenommen werden wie für Tellur [47]. P_A^o ist proportional zum gemittelten Druckkoeffizienten

$\partial (\overline{\omega_o^2}) / \partial t_A$, wobei (s. Gl 6.12, Anhang)

$$\overline{\omega_o^2} = \frac{1}{5} \sum_n \omega_n^2 \quad (4.27)$$

ist, und stellt den zweiten Anpaßparameter dar.

4.6.4 Anpassung der Temperaturabhängigkeit der thermischen Ausdehnungskoeffizienten

Mit Gl 4.26 wurden die Meßwerte von Tellur in Abbildung 4.2 für $T > 30K$ angepaßt. Neben p_A^a und p_A^o wurde auch $\overline{\omega_o^2}$ als Anpaßparameter verwendet. Die optimalen Werte für p_A^a , p_A^o und $\overline{\omega_o^2}$ sind in Tabelle 4.6 zusammen mit den Zahlenwerten der weiter in Gl 4.26 eingehenden Größen von Tellur und Selen aufgeführt. Der Anpaßparameter für $\overline{\omega_o^2}(\text{Te})$ entspricht einer Energie von 14.6 meV und stimmt damit gut mit dem nach Gl 4.27 errechneten Mittelwert von 15.1 meV aus den obersten fünf Phononzuständen überein.

Zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit der makroskopischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Selen (strichpunktierete Kurven in Abb. 4.2) wurde deshalb ebenfalls der Mittelwert $\sqrt{\overline{\omega_o^2}}$ von 25.2 meV (Tab. 4.6) für die mittlere Energie der optischen Phononen verwendet. Daneben wurden für p_A^a und p_A^o die Ergebnisse für Tellur übernommen (s. Kap. 4.6.2) und für die Energie der 5.3-meV-Phononen von Tellur die der entsprechenden Phononen von Selen eingesetzt ($\hbar\omega_a(\text{Se}) = 5.1$ meV, s. Tab. 4.6). Die resultierende Kurve für $\alpha_{||}(\text{Se})$ gibt allerdings den Meßwert bei 300 K nicht innerhalb seiner Meßgenauigkeit richtig wieder (Abb. 4.2). Bessere Übereinstimmung ergibt sich mit $\sqrt{\overline{\omega_o^2}} = 17.6$ meV, der Energie der E'-Mode (punktierete Kurve in Abb. 4.2). Offensichtlich ist also die Druckabhängigkeit der E'-Mode bei t_c -Spannungen stärker als die der Phononen höherer Energie, was sich bei der Mittelung über die Phononenergien von Tellur nicht so stark bemerkbar macht, da die entsprechenden Phononzweige hier enger beieinander liegen als bei Selen (s. Tab. 4.6). Die errechnete Temperaturabhängigkeit von $\alpha_{\perp}(\text{Se})$ verläuft dagegen fast genau durch den Meßpunkt bei 300 K (Abb. 4.2). Wie schon

Tabelle 4.6. Zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Tellur und Selen verwendete Größen (Gl 4.26)

	Tellur		Selen	
$mV_z \text{ (} 10^{-44} \text{ gcm}^3 \text{)}$	13.1	6.37		
$\hbar\omega_a \text{ (meV)}^a$	5.3	5.1		
$\hbar\omega_n \text{ (meV)}^a$	(E'-Mode)	11.7(2)	17.6(2)	
	(E''-Mode)	17.8(2)	29.0(2)	
	(A ₁ -Mode)	15.0(1) ^b	29.5(1)	
$\hbar\sqrt{\omega_o^2} \text{ (meV)}$	15.1	25.2		
$\partial a_{\perp} / \partial T \text{ (} 10^{-7} \text{ K}^{-2} \text{)}$	0.17 ^c	0.17		
$\partial a_{\parallel} / \partial T \text{ (} 10^{-7} \text{ K}^{-2} \text{)}$	-0.03 ^c	-0.03		
Anpaßparameter (P in 10^{-7} cm): $P_A^a \sim (\overline{m\omega_a^2}) / \partial t_A$, $P_A^o \sim (\overline{m\omega_o^2}) / \partial t_A$				
$P_a^a(\text{Te, Se})$	$P_c^a(\text{Te, Se})$	$P_a^o(\text{Te, Se})$	$P_c^o(\text{Te, Se})$	$\overline{\omega_o^2}(\text{Te}) / 10^{27} \text{ s}^{-2}$
-2.32	1.32	0.13	-1.24	0.58

a nach [40] b nach [39] c nach [47]

aus Abb. 4.3 hervorging, ist sie fast ausschließlich auf die Anregung der akustischen Phononen zurückzuführen ($|P_a^a| \gg |P_a^o|$, s. Tab. 4.6), während bei $a_{\parallel}$ der Beitrag der optischen Phononen bei 300 K etwa 30% ausmacht. Bei Tellur ist dieser Einfluß der optischen Phononen wegen ihrer kleineren Energien größer (Gewichtsfaktor $1/\omega_o^2$ in Gl 4.26) und führt bei 300 K zu der gegenüber Selen kleineren Anisotropie der thermischen Ausdehnungskoeffizienten (s. Abb. 4.2).

4.6.5 Thermische Ausdehnungskoeffizienten der inneren Dehnungen

Der thermische Ausdehnungskoeffizient a_R^g des Kettenradius R bei thermischer Ausdehnung der makroskopischen Gitterparameter ist nach Rechnungen von GIBBONS unter Verwendung des beschriebenen Gittermodells für Tellur (Kap. 4.5.1) im hier betrachteten Temperaturbereich negativ [33], in Übereinstimmung mit Meßergebnissen an Tellur bei 300 K [48]. Die zur Diskussion von Gl 4.12 wichtigere Größe a_R^i , also der thermische Ausdehnungskoeffizient von R bei festen makroskopischen Gitterparametern, ist dann ebenfalls negativ: nach Gl 4.5 ist

$$a_R^i = a_R^g - R_{Ra} a_{\perp} - R_{Rc} a_{\parallel} \quad (4.28)$$

und wegen der Vorzeichen der $R_{R\lambda}$ (Kap. 4.5.4) und von $a_{\perp}$ und $a_{\parallel}$ ist $a_R^i < a_R^g$. Bei Temperaturerhöhung nimmt der Kettenradius also stärker ab, wenn man gleichzeitig die makroskopischen Gitterparameter a und c konstant hält. Die Relaxation des Kettenradius, die bei festen makroskopischen Bedingungen verhindert ist, liefert bei thermischer Ausdehnung von a und c einen positiven Beitrag zur Änderung des Kettenradius.

Die Rechnungen von GIBBONS deuten darauf hin, daß auch die Temperaturabhängigkeit von a_R^g überwiegend durch die akustischen Phononen bestimmt wird. Wegen Gl 4.28 und den Ergebnissen für $a_{\perp}$ und $a_{\parallel}$ im letzten Abschnitt gilt das dann auch für a_R^i . Gemittelt über die BZ ist für Tellur der Grüneisenparameter $\gamma_R^g(\omega) = -\frac{1}{2} \partial \ln \omega^2 / \partial \eta_R$ (s. Gl 6.9, Anhang) im Spektralbereich der akustischen Phononen negativer als bei hohen Energien (Fig. 4 in [33]). Wegen des Gewichtungsfaktors $1/(\omega_0^2)$ in Gl 4.26 ist dann, genauso wie bei $a_{\parallel}$, der Einfluß der optischen Phononen bei Selen noch geringer als bei Tellur. Nur sind im Gegensatz zur Situation bei $a_{\parallel}$ sowohl die Beiträge der akustischen wie auch der optischen Phononen zu a_R^g negativ. Relativ zu $a_{\perp}$, das durch die optischen Phononen kaum beeinflusst wird, muß also a_R^g für Selen dem Betrage nach kleiner sein als für Tellur. Bei 300 K ist für Tellur [47, 48]

$$-a_R^g(300 \text{ K}) = a_{\perp}(300 \text{ K})$$

Folglich gilt für Selen

$$-a_R^g(300 \text{ K}) < a_{\perp}(300 \text{ K}) = 0,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

Aus dem von GIBBONS berechneten Temperaturgang von $a_R^g(\text{Te})$ schätzen wir über Gl 4.26 ab:

$$a_R^g(\text{Se}) \approx -40 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \quad \text{bei } 300 \text{ K.}$$

Für den inneren thermischen Ausdehnungskoeffizienten a_R^i ohne Relaxationsanteil erhalten wir dann bei 300 K nach Gl 4.28 mit den Ergebnissen für die $R_{R\lambda}$ aus Kapitel 4.5.4:

$$a_R^i(\text{Se}) \approx -70 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \quad \text{bei } 300 \text{ K.}$$

Die makroskopischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind bei 300 K nach STUBB [45]:

$$a_{\perp}(\text{Se}) = (63 \pm 8) 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

$$a_{\parallel}(\text{Se}) = (-17,3 \pm 4) 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

Daraus folgt, daß der durch die Anharmonizität der Gitterpotentiale hervorgerufene Zusatzterm $a_R^i \varepsilon_R^i$ in Gl 4.12 bei 300 K etwa doppelt so stark zur Temperaturverschiebung der optischen Übergänge beiträgt wie der Relaxationsterm $(a_{aR}^m + a_{cR}^m) \varepsilon_R^i$. Wegen der entgegengesetzten Vorzeichen beider Terme wird der anharmonische Effekt der inneren Dehnungen durch den Relaxationseffekt zur Hälfte kompensiert.

4.7 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die zur Diskussion der gemessenen Druckkoeffizienten in Kapitel 5 benötigten Ergebnisse dieses Kapitels sind zusammengefaßt:

1. Die makroskopischen Deformationspotentiale ε_{λ}^m setzen sich zusammen aus einem Anteil ε_{λ}^g , der die durch makroskopische Gitterdehnung bei konstantem Kettenradius hervorgerufenen Energieänderungen der optischen Übergänge angibt, und einem Relaxationsanteil $R_{R\lambda} \varepsilon_R^i$, der von der Relaxation des Kettenradius bei Änderung der makroskopi-

schen Gitterparameter herrührt (Gl 4.6).

2. Der Dilatationsterm $\frac{\partial L}{\partial T}^{Dil}$ zur Temperaturverschiebung der optischen Übergänge enthält neben den makroskopischen Beiträgen $a_a^m \varepsilon_a^m$ und $a_c^m \varepsilon_c^m$ einen Anteil $a_R^i \varepsilon_R^i$, der auf den anharmonischen Effekt der thermischen Ausdehnung des Kettenradius bei konstanten makroskopischen Gitterparametern zurückzuführen ist (Gl 4.12).

3. Die Temperaturabhängigkeit des Dilatationsterms $\frac{\partial L}{\partial T}^{Dil}$, die durch die thermischen Ausdehnungskoeffizienten a_a^m , a_c^m und a_R^i verursacht wird, läßt sich für Selen in grober Näherung durch die spezifische Wärmekapazität der 5.1-meV-Phononen beschreiben (Kap. 4.6):

$$\frac{\partial L}{\partial T}^{Dil} \sim C(5.1 \text{ meV})$$

4. Die Relaxationskonstanten $R_{R\lambda}$, die die inneren Größen mit den makroskopischen verknüpfen, ergeben sich zu (Kap. 4.5.4):

$$R_{Ra}(\text{Se}) \approx \frac{1}{2} R_{Ra}(\text{Te}) = 0.33 \pm 0.1$$

$$R_{Rc}(\text{Se}) = R_{Rc}(\text{Se}) = -0.54 \pm 0.1$$

5. Der thermische Ausdehnungskoeffizient a_R^i des Kettenradius von Selen bei konstanten makroskopischen Gitterparametern ist im interessierenden Temperaturbereich negativ und ergibt sich bei 300 K angenähert zu (Kap.4.6.5):

$$a_R^i = -70 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

5. Diskussion der experimentellen Ergebnisse

Unter Verwendung der Ergebnisse des letzten Kapitels sollen zunächst die linearen Druckverschiebungen der Elektromodulations-Spektren analysiert werden (Kap. 5.1-5.3). Anschließend wird die nichtlineare Verschiebung des Spektrums bei 2 eV bei Druckspannungen senkrecht zur c-Achse diskutiert (Kap. 5.4).

5.1 Die makroskopischen Deformationspotentiale

5.1.1 Ergebnisse

Zur Bestimmung der kombinierten makroskopischen Deformationspotentiale der Leitungs- und Valenzbandzustände gehen wir von den Gln 4.16 aus. Wir benutzen die übliche Näherung für hexagonale Kristalle (Kap. 4.3), für die $\partial E / \partial t_a = -\partial E / \partial X(X|c)$ ist.

Die verwendeten Zahlenwerte für die Elastizitätskoeffizienten s_{ij} sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Sie resultieren aus den von MORT [42] bei 300 K gemessenen Elastizitätsmoduln c_{ij} (Tab. 5.1), die wie die thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf Grund anharmoni-

Tabelle 5.1. Elastizitätsmoduln c_{ij} (10^{11} dyn/cm²) und Elastizitätskoeffizienten s_{ij} (10^{-11} dyn⁻¹cm²) von trigonalem Selen bei 300 K. Vergleich der linearen Temperaturkoeffizienten der Elastizitätsmoduln (10^8 dyn cm⁻²/K) von Se und Te.

c_{ij}^a	dc_{ij}/dT		s_{ij}
	Se ^b	Te ^c	
$c_{11} = 1.87$		-1.65	$s_{11} = 1.46$
$c_{12} = 0.71$		-0.23	$s_{12} = -0.09$
$c_{13} = 2.62$		-1.29	$s_{13} = -0.49$
$c_{14} = 0.62$		-0.645	$s_{14} = -0.64$
$c_{33} = 7.41$	-2.3	-2.10	$s_{33} = 0.48$
$c_{44} = 1.49$	-1.7	-1.43	$s_{44} = 1.20$

a nach [42]

b nach [46]

c nach [43]

scher Effekte von der Temperatur abhängen [13]. Mit den Meßergebnissen für die linearen Temperaturkoeffizienten dc_{ij}/dT von Tellur (Tab. 5.1) ergibt sich aber, daß die Abweichung der elastischen Konstanten bei 80 K gegenüber denen bei 300 K die berechneten Deformationspotentiale weniger beeinflußt als die Meßfehler der bei 80 K gemessenen Druckkoeffizienten $\partial E/\partial X$ (Tab. 3.1). Die für Selen untersuchten Temperaturkoeffizienten von c_{33} und c_{44} (Tab. 5.1) stimmen annähernd mit den entsprechenden Werten für Tellur überein. Die Temperaturabhängigkeit der Elastizitätskoeffizienten kann deshalb bei der Berechnung der Deformationspotentiale vernachlässigt werden.

Es ergeben sich die Zahlen in Tabelle 5.2, die mit verhältnismäßig großen Fehlern von ± 3 eV behaftet sind. Da es uns mehr auf einen Vergleich der Ergebnisse für die verschiedenen Übergänge ankommt als auf ihre absoluten Werte, lassen wir diese Fehler im weiteren außer acht.

Tabelle 5.2. Die makroskopischen Deformationspotentiale (eV) der optischen Übergänge von trigonalem Selen

Übergang	E_a^m	E_c^m
$H_{5v} - Z_{6c}$	10.1	5.7
$H_{5v} - H_{6c}$	8.9	-0.8
$H_{6v} - H_{6c}$	12	2.6
$Z_{6v} - Z_{6c}$	12.7	8.5

Die Ergebnisse (Tab. 5.2):

1. Die Abstände zwischen den Leitungs- und Valenzbandzuständen ändern sich bei Dehnungen des Gitterparameters a stärker als bei Dehnungen von c .
2. Dehnungen von a verursachen Verschiebungen der Bandabstände zu höherer Energie, deren Stärke für alle untersuchten Übergänge von gleicher Größenordnung ist.

3. Dehnungen von c haben geringen Einfluß auf die direkten Übergänge in H und führen zu einer Zunahme des direkten Gaps in Z und des indirekten Gaps. Der Abstand zwischen dem H_{6c} - und dem Z_{6c} -Leitungsbandzustand nimmt deshalb ab.

Der Zusammenhang zwischen Gitterdehnungen und elektronischen Zuständen wird deutlicher, wenn wir die Energieverschiebungen auf Dehnungen der mikroskopischen Gitterparameter r_1 , R_1 und θ beziehen. Die dazu erforderlichen Ergebnisse für die inneren Deformationspotentiale ε_R^i (s. Kap. 4.4) folgen aus der Temperaturabhängigkeit der optischen Übergänge, die in Kapitel 5.2 behandelt wird. Die Deutung der beobachteten Dilatationseffekte verschieben wir deshalb auf Kapitel 5.3.

5.1.2 Vergleich zu Ergebnissen für das direkte Gap von Tellur

Am isomorphen Tellur ist der Einfluß von Gitterdilatationen auf das direkte Gap in H sowohl experimentell als auch theoretisch untersucht worden. Der folgende Vergleich zu den Ergebnissen für denselben Übergang in Selen führt zu einer Bestätigung der Zahlenangaben für die entsprechenden Deformationspotentiale in Tabelle 5.2.

a. Ergebnisse aus Messungen unter uniaxialem Druck

Tabelle 5.3 bringt einen Vergleich der makroskopischen Deformationspotentiale für das direkte Gap von Selen und von Tellur, wie sie aus verschiedenen Meßmethoden bei Anwendung uniaxialer Druckspannungen resultieren. Mit Ausnahme der Ergebnisse in Elektrotreflexion für Selen und in Zyklotronresonanz für Tellur weichen die ε_a^m und ε_c^m zum Teil erheblich voneinander ab. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bereits geringe Fehler der gemessenen Druckkoeffizienten $\frac{\partial E}{\partial X}$ sehr stark in die damit errechneten Deformationspotentiale eingehen. Mit den kleinen uniaxialen Drücken, die bei Selen und Tellur angewendet werden können, ist aber eine exakte Bestimmung der $\frac{\partial E}{\partial X}$ nicht möglich.

Tabelle 5.3. Vergleich der aus verschiedenen Meßmethoden resultierenden Deformationspotentiale (eV) des direkten Gaps von Selen und Tellur

Selen			Tellur		
	E_a^m	E_c^m		E_a^m	E_c^m
			Lumineszenz nach [55]	5.5	-3
Elektroreflexion (diese Arbeit)	8.9	-0.8	Zyklotronresonanz nach [56]	8.8	-1.8
Wellenlängen-Modulation nach [12]	22	17.5	Piezoabsorption nach [57]	35	8.5
			Piezowiderstand nach [25]	52	23

Das Ergebnis dieses Abschnitts (Tab. 5.3):

Die aus den Zyklotronresonanz-Messungen von ORTENBLERGER und RANVAUD [56] für Tellur und aus den Elektroreflexions-Messungen der vorliegenden Arbeit für Selen hervorgehenden Deformationspotentiale der direkten Übergänge $\mu_{5V} - \mu_{0C}$ stimmen gut überein.

b. Ergebnisse aus Rechnungen in erweiterter Hückel-Theorie (EHT)

Die Deformationspotentiale für Tellur in Tabelle 5.3 können an Hand von EHT-Rechnungen von WEIGEL und CORBETT [58] getestet werden. Die Autoren erhalten für das direkte Gap von Tellur bei Verwendung der Definitionen in den kapiteln 4 und 6:

$$E_a^g = 1.0 \text{ eV} , E_c^g = -2 \text{ eV} , E_R^i = -1.4 \text{ eV}$$

Für die makroskopischen Deformationspotentiale folgt damit nach Gl 4.6

$$\varepsilon_a^m / \text{eV} = 1.6 - 1.4 R_{Ra}, \quad \varepsilon_c^m / \text{eV} = -2 - 1.4 R_{RC}$$

und mit den Relaxationskonstanten $R_{R\lambda}$ aus Kapitel 4.5.4:

$$\varepsilon_a^m = 0.7 \text{ eV}, \quad \varepsilon_c^m = -1.2 \text{ eV}.$$

Das Ergebnis für ε_a^m ist mit 0.7 eV im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen für Tellur in Tabelle 5.3 zu klein. Dagegen unterscheidet sich der theoretische Wert für ε_c^m kaum von dem der Zyklotronresonanz-Messungen von ORTENBERGER und RANVAUD.

Die Diskrepanz für ε_a^m ist auf die begrenzte Anwendbarkeit der erweiterten Hückel-Theorie zurückzuführen [59], die offensichtlich für die durch die stärkere Wechselwirkung innerhalb der Ketten bestimmten Größen ε_c^g und ε_R^i bessere Ergebnisse liefert als für das Deformationspotential ε_a^g für die Änderung des Gitterparameters a . Entsprechend sind die Abweichungen der Elastizitätsmoduln von Tellur aus EHT-Rechnungen und aus dem Experiment mit Ausnahme des Wertes für c_{33} verhältnismäßig groß [59].

Wir fassen zusammen: Die Rechnungen von WEIGEL und CORBETT bestätigen das Ergebnis für ε_c^m von ORTENBERGER und RANVAUD. Sie können die aus den Experimenten hervorgehenden Werte für ε_a^m nicht widerlegen.

c. Ergebnisse für die Temperaturabhängigkeit

Die Temperaturabhängigkeit optischer Übergänge wird nach Gl 4.1 zum Teil durch Gitterdilatationen hervorgerufen. Die Temperaturverschiebungen der direkten Übergänge $\eta_{5v} - \eta_{6c}$ von Selen und Tellur können deshalb zur Untersuchung der Ergebnisse für die Deformationspotentiale in Tabelle 5.3 herangezogen werden. Insbesondere wird in Kapitel 5.2 gezeigt werden, daß sie bei tiefen Temperaturen durch Gitterdilatationen senkrecht zur c-Achse bestimmt sind. Es gilt dann nach Gl 4.12:

$$\frac{d\eta}{dT} = a_a^m \varepsilon_a^m \quad (5.1)$$

Die Temperaturabhängigkeit des direkten Gaps von Tellur ist in optischer Absorption [60] und in Elektroreflexion [61] bis herunter zu 5 K gemessen worden. Wie bei Selen wird unterhalb 100 K bei wachsender Temperatur eine Verschiebung zu höherer Energie gefunden. Der Temperaturkoeffizient ist etwa halb so groß wie der für den entsprechenden Übergang in Selen:

$$\frac{dE}{dT}(\text{Te}) = 1.5 \times 10^{-4} \text{ eV/K} \quad (\text{nach [61]})$$

$$\frac{dE}{dT}(\text{Se}) = 2.7 \times 10^{-4} \text{ eV/K} \quad (\text{nach [10]})$$

Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten $a_a^m = a_{\perp}$ von Selen und Tellur wurden in Kapitel 4.6 behandelt. Aus den berechneten Kurven in Abbildung 4.2 geht hervor, daß

$$a_{\perp}(\text{Te}) = 0.5 a_{\perp}(\text{Se})$$

ist. Da bei tiefen Temperaturen auch der Temperaturkoeffizient $\frac{dE}{dT}$ von $H_{5v} - H_{6c}$ für Tellur etwa halb so groß ist wie für Selen, ergibt sich damit nach (5.1):

$$E_a^m(\text{Te}) = E_a^m(\text{Se})$$

Wir stellen fest: Die Temperaturabhängigkeit der Übergänge $H_{5v} - H_{6c}$ von Selen und Tellur läßt darauf schließen, daß deren Deformationspotentiale von gleicher Größenordnung sind. Dasselbe ergibt sich aus den Zyklotronresonanz- und Elektroreflexions-Messungen unter uniaxialem Druck.

d. Ergebnisse aus Leitfähigkeitsmessungen an Se-Te-Mischkristallen

Die Änderung des Bandabstands von Mischkristallen bei Variation ihrer Komposition ist ebenfalls eine Folge des Dilatationseffektes. Aufschlußreich sind deshalb Ergebnisse aus Leitfähigkeitsmessungen von BLYER u.M. [62] an Se-Te-Mischkristallen. Die Energie des direkten Gaps von Tellur steigt danach im Se-Te-Mischkristall bis zum Übergang zu einem indirekten Halbleiter bei 40% Te-Gehalt linear an, und die lineare Extrapolation über diesen Punkt hinaus mündet bei der Energie des direkten Gaps von Selen. Dieses Ergeb-

nis bekräftigt die Schlußfolgerung im letzten Abschnitt, daß die Deformationspotentiale des Übergangs $H_{5v} - H_{6c}$ für Selen und Tellur annähernd übereinstimmen müssen.

Dasselbe Verhalten findet man bei kubischen Kristallen der vierten Gruppe des Periodensystems und bei III-V-Verbindungen: Nach einer empirischen Regel von PAUL [79] zeigen einander entsprechende Übergänge dieser Kristalle unter hydrostatischem Druck gleiche Energieverschiebungen. Dies gilt auch für uniaxiale Druckspannungen [77].

Führen wir die vorangegangenen Untersuchungen in umgekehrter Richtung durch, so erhalten wir eine Kette von Indizien, die die Ergebnisse der Elektromodulations-Messungen an Selen zumindest für das direkte Gap in II unterstützen. Auch die Temperaturverschiebungen der untersuchten Übergänge lassen sich mit den Druckkoeffizienten der vorliegenden Arbeit verstehen.

5.2 Vergleich der Temperatur- und Druckverschiebungen der optischen Übergänge von Selen.

Die gemessenen Druckkoeffizienten können zur Aufklärung der unterschiedlichen Temperaturverschiebungen der Übergänge in II und in Z beitragen (Kap. 1). Darüber hinaus lassen sich aus der Temperaturabhängigkeit der Temperaturkoeffizienten $\frac{dE}{dT}$ die inneren Deformationspotentiale E_R^i gewinnen (Kap. 4.4). Deshalb sollen in diesem Abschnitt die Temperaturverschiebungen der untersuchten Übergänge im Vergleich zu den Druckverschiebungen ausführlicher diskutiert werden.

Das positive Vorzeichen der Temperaturkoeffizienten der vom Valenzbandmaximum in II ausgehenden Übergänge ist insofern interessant, als die Bandabstände der meisten Halbleiter wie auch das Gap in Z bei Selen mit wachsender Temperatur abnehmen. Diese normalerweise auftretenden negativen Temperaturkoeffizienten wurden darauf zurückgeführt, daß der Elektron-Phonon-Kopplungsterm $\frac{\partial E}{\partial T}^{\text{Phon}}$ (Gl 4.1) den Hauptanteil zur Temperaturverschiebung beiträgt [26],

und die frühen theoretischen Untersuchungen von RADKOWSKY [63], FAN [64] und MUTO und OYAMA [65] ließen hierfür nur negative Energieverschiebungen zu. Nach den vorliegenden Ergebnissen liefern aber die Dilatationsanteile $a_a^m \epsilon_a^m$ einen verhältnismäßig hohen Beitrag von der Größenordnung $6 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ (Tab. 5.2 und Kap. 4.6.5) und können deshalb gegen $\partial E^{\text{Phon}} / \partial T$ nicht vernachlässigt werden.

Wir gehen den in Kapitel 4.4 vorgezeichneten Weg: Die Temperaturabhängigkeit der Energie $E_g(T)$ eines Band-Gaps ist durch den Dilatationsterm $E^{\text{Dil}}(T)$ und den Elektron-Phonon-Kopplungsterm $E^{\text{Phon}}(T)$ festgelegt. Mit $E_g(0) = E_0$ folgt:

$$E_g(T) = E_0 + E^{\text{Dil}}(T) + E^{\text{Phon}}(T) \quad (5.2)$$

Die absoluten Werte von E^{Dil} und E^{Phon} sind unbekannt. Sie lassen sich aus der Temperaturabhängigkeit von E^{Dil} (Kap. 5.2.1) und E^{Phon} (Kap. 5.2.2) durch theoretische Anpassung der gemessenen Temperaturverschiebungen $E_g(T)$ (Kap. 5.2.3) gewinnen. Ein Vergleich von E^{Dil} mit den makroskopischen Dilatationsanteilen $a_a^m \epsilon_a^m$ und $a_c^m \epsilon_c^m$, die mit den Deformationspotentialen in Tabelle 5.2 und den Ergebnissen für die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von STUBB [45] bestimmt werden können, gibt dann Aufschluß über den Beitrag $a_R^i \epsilon_R^i$ der inneren Dehnungen (Kap. 5.2.4) und führt zu einer Erklärung der unterschiedlichen Temperaturverschiebungen der optischen Übergänge von Selen (Kap. 5.2.5).

5.2.1 Temperaturabhängigkeit des Dilatationsterms

Die Temperaturabhängigkeit von E^{Dil} ist durch die thermischen Ausdehnungskoeffizienten gegeben (Gl 4.2), denn die Größen $\epsilon = \frac{\partial E}{\partial \eta}$ sind in Deformationspotential-Näherung unabhängig von Dehnungen η und damit von der Temperatur T ($\eta = \eta(T)$). Für das direkte Gap in H konnten wir zeigen, daß diese Näherung bis zu 150 K anwendbar ist (Abb. 3.5). Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Selen aber beeinflussen die Übergangsenergien hauptsächlich über die spezifische Wärmekapazität $C(\hbar\omega)$ der akustischen Phononen von 5.1 meV (s. Kap. 4.6):

$$\frac{\partial E^{Dil}}{\partial T} = C(5.1 \text{ meV})$$

Wegen $C(\hbar\omega) = \frac{d}{dT} \left\{ \hbar\omega \left(n_{Ph} + \frac{1}{2} \right) \right\}$ (s. Gl 6.8, Anhang) folgt:

$$E^{Dil} = \alpha n_{Ph} (5.1 \text{ meV}) \quad (5.3)$$

Das Ergebnis: Die durch die thermische Ausdehnung des Gitters hervorgerufene Änderung der Energien E_g optischer Übergänge von Selen wächst proportional zur Phononbesetzungszahl $n_{Ph}(5.1 \text{ meV})$ der 5.1-meV-Phononen. Die Proportionalitätskonstante α kann durch Anpassung an die gemessenen Temperaturverschiebungen bestimmt werden.

5,2.2 Temperaturabhängigkeit des Elektron-Phonon-Kopplungsterms

Die explizite Temperaturabhängigkeit optischer Übergänge ist mit Hilfe verschiedener Methoden theoretisch untersucht worden. Die bereits eingangs erwähnten Theorien von RADKOWSKY [63], FAN [64] und NUTO und OYAMA [65] behandeln die Elektron-Phonon-Kopplung in Störungsrechnung zweiter Ordnung, wobei zwei Effekte zu unterscheiden sind: Die Berücksichtigung reeller Phononübergänge resultiert nach RADKOWSKY in einer Lebensdauerverbreiterung der Elektronenzustände und bewirkt dadurch eher eine strukturelle Änderung der optischen Spektren als Temperaturverschiebungen [63]. Dieser Effekt beeinflusst auch die Amplituden und Halbwertsbreiten der Elektroreflexions- und -absorptionsspektren [10,11]. Der Anteil der Elektron-Phonon-Kopplung zur Energieverschiebung der Bänder aber wird durch die Theorie von FAN beschrieben, die von virtuellen Phononübergängen ausgeht und sowohl für die Kopplung akustischer als auch polarer optischer Phononen zu negativen Temperaturkoeffizienten führt [64].

Neuere Untersuchungen zeigen, daß die explizite Temperaturabhängigkeit auch zu einem positiven Beitrag der Energieverschiebung führen kann. Diese Möglichkeit ergibt sich einerseits aus einer Erweiterung der FAN-Theorie auf Interbandstreuungen [66,67]. Andererseits hat man einen dritten Effekt zu berücksichtigen, nämlich die Änderung der mittleren potentiellen Energie der elektro-

nen bei Anregung von Gitterschwingungen. Nach BROOKS und YU [70] läßt sich diese Energieänderung dadurch berechnen, indem man ausgehend von der Pseudopotential-Methode zur Bestimmung der Energiebänder die atomaren Formfaktoren mit den temperaturabhängigen Debye-Waller-Faktoren multipliziert. Dabei sind positive Temperaturkoeffizienten nicht ausgeschlossen [66].

Es sind also praktisch drei Effekte, die sich bei Selen überlagern:

1. Deformationpotentialkopplung nach FAN [64]:

$$E^{\text{Phon}}(T) \approx -T, \quad T > \theta_D$$

2. Polaronenkopplung nach FAN [64]:

$$E^{\text{Phon}}(T) \approx -n_{\text{Ph}}(T)$$

3. BROOKS-YU-Effekt [70]:

$$E^{\text{Phon}}(T) = E^{\text{Phon}}(V(\vec{k}_n) \exp[-2W(\vec{k}_n, T)]) \frac{\exp[-2W(\vec{k}_n, T)] - 1}{\sum_{\vec{k}, \nu} |\vec{k}_n \cdot \vec{e}(\vec{k}, \nu)|^2} \frac{n_{\text{Ph}} + \frac{1}{2}}{\omega(\vec{k}, \nu)}$$

$V(\vec{k}_n)$	:	atomare Formfaktoren
$\exp[-2W(\vec{k}_n, T)]$	:	Debye-Waller-Faktoren
$\vec{k}_n$	:	reziproke Gittervektoren
$\vec{e}(\vec{k}, \nu)$	:	Polarisationsvektor der Mode $(\vec{k}, \nu)$
n_{Ph}	:	Phonon-Besetzungszahl

Alle Beiträge ergeben für $T > \theta_D$ eine lineare Temperaturabhängigkeit. Bei den hier interessierenden Temperaturen $T < \theta_D$ aber hängt E^{Phon} komplizierter von T ab. Dabei sind die von FAN angegebenen Funktionen exakt nur auf Bandkanten und einfache Bänder anwendbar [64]. Darüber hinaus konnten experimentell gefundene Temperaturverschiebungen quantitativ bisher nicht eindeutig nach Anteilen der FAN-Theorie und der BROOKS-YU-Theorie getrennt werden [67].

Angesichts dieser Schwierigkeiten im Verständnis der expliziten Temperaturabhängigkeit optischer Übergänge benutzen wir die empirische Formel

$$E^{\text{Phon}}(T) = \beta T^2 / (T + \gamma) \quad (5.4)$$

β, γ : Konstanten

von VARSHNI [26], die zur Anpassung der Kantenverschiebungen eini-

ger Halbleiter der Diamant- und Zinkblendestruktur wie auch der Verschiebung des direkten Gaps von Ge verwendet wurde [26,27]. Ein Vergleich mit an denselben Halbleitern durchgeführten Rechnungen [28] zeigt, daß diese Beziehung den experimentellen Befund besser wiedergeben kann als eine quantitative Analyse nach der BROOKS-YU-Theorie. Die Konstante γ ist etwa gleich der Debye-temperatur θ_D [26,27], so daß Gl 5.4 mit der FAN-Theorie für Deformationspotential-Kopplung und weiteren auf deren Grundlage basierenden theoretischen Arbeiten ($E^{\text{Phon}}(T) \propto T^2$ für $T \ll \theta_D$ [71-73]) übereinstimmt [26].

Wir versuchen andererseits analog zu den Ergebnissen nach BROOKS und YU und nach FAN für die Polaronenkopplung den Ansatz

$$E^{\text{Phon}}(T) = \beta' n_{\text{Ph}}(\hbar\omega = k\gamma) \quad (5.5)$$

mit derselben Temperaturkonstanten γ wie in (5.4).

5.2.3 Anpassung der Temperaturverschiebungen

In Abbildung 5.1 sind die nach den Gl'n 5.2-5.5 berechneten Temperaturverschiebungen der direkten Übergänge in H und Z gegenübergestellt. Die Anteile $E^{\text{Phon}}(T)$ und $E^{\text{Dil}}(T)$ sind jeweils getrennt miteingezeichnet. Der Unterschied zwischen den Ansätzen (5.4) (strichpunktierte Kurven) und (5.5) (gestrichelte Kurven) für $E^{\text{Phon}}(T)$ wirkt sich in $E_g(T)$ erst bei Temperaturen oberhalb etwa 150 K merklich aus, für die keine Meßwerte vorliegen. Es ergeben sich auch Abweichungen für die absoluten Werte der Dilatations- und Elektron-Phonon-Kopplungs-Anteile, die mit (5.5) kleiner sind als mit (5.4).

Deshalb wurden dieselben Gleichungen auf die Temperaturverschiebung der Bandkante von Tellur angewendet, die bis zu 500 K untersucht worden ist. Das Ergebnis in Abbildung 5.2 läßt vermuten, daß Gl 5.5 (gestrichelte Kurve) für Selen vielleicht besser paßt als die Beziehung 5.4 für die kubischen Kristalle (strichpunktierte Kurven). Die Meßpunkte bei hohen Temperaturen und bei 100 K

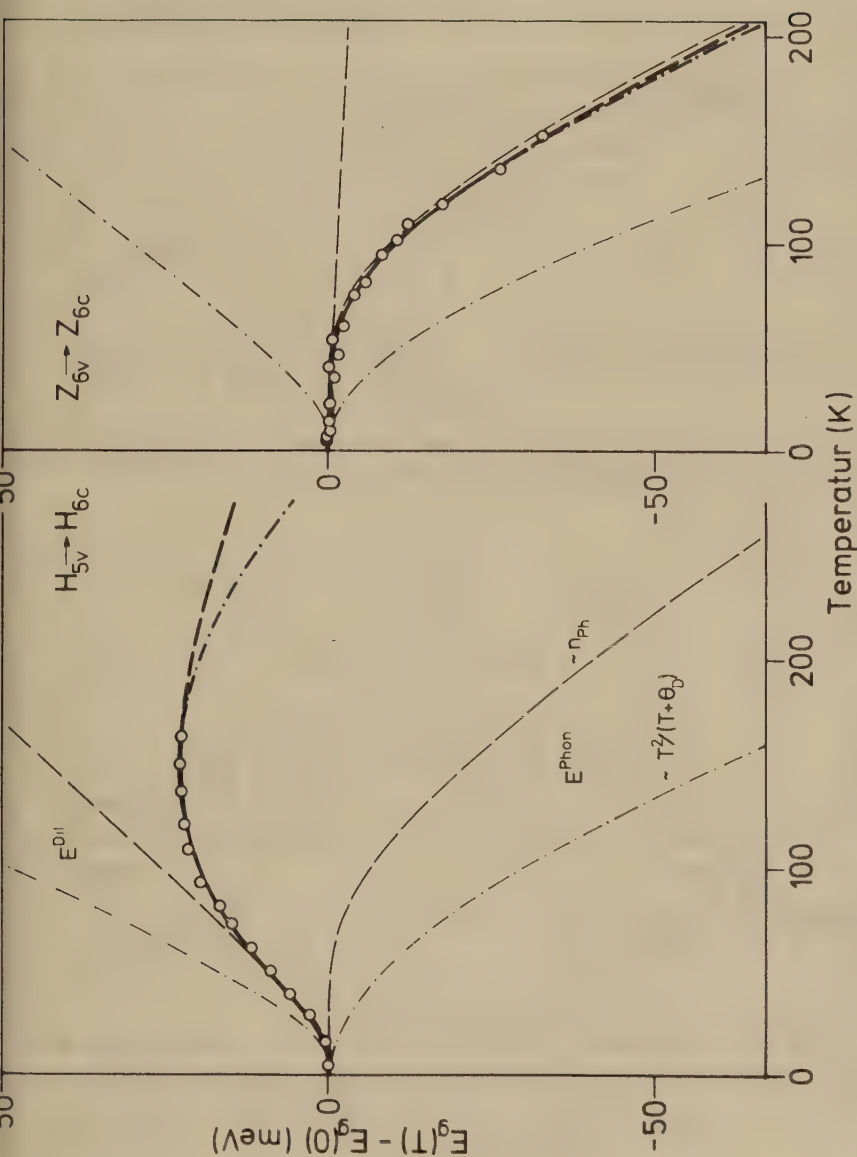


Abb. 5.1. Anpassung der Temperaturabhängigkeit der direkten Übergänge in den Punkten H und Z. Die in verschiedener Linienform eingezeichneten Kurven unterscheiden sich nach dem Ansatz für $E^{Phon}(T)$. $E_g(T)$ ist die Superposition von $E_g(0)$ und der einander entsprechenden Anteile $E^{Dil}(T)$ und $E^{Phon}(T)$ (Meßpunkte nach [10])

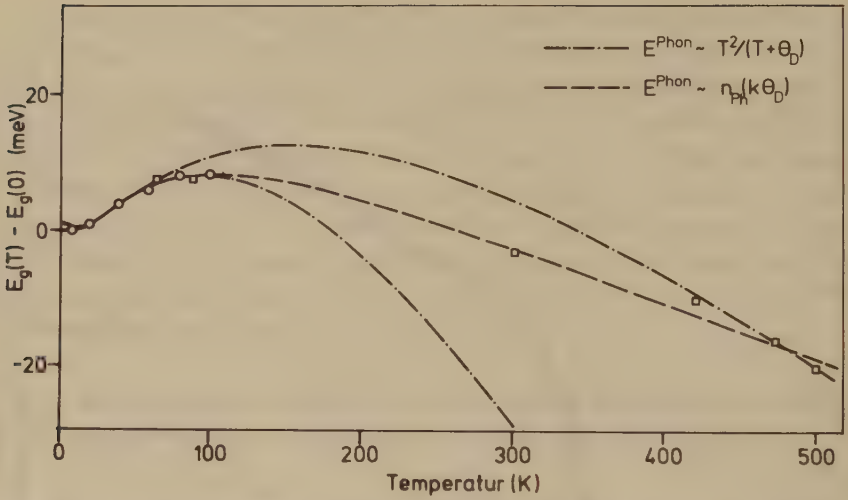


Abb. 5.2. Temperaturabhängigkeit des direkten Gaps von Tellur (o nach [61], □ nach [60]). Die Kurven sind nach den verschiedenen Ansätzen für $E^{\text{Phon}}(T)$ berechnet (Gl 5.2-5.5)

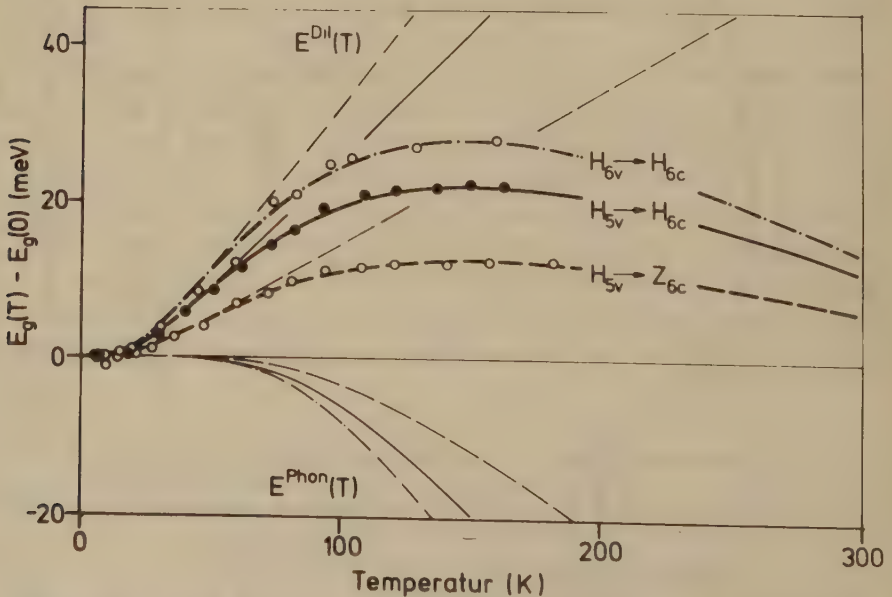


Abb. 5.3. Anpasskurven für die vom Valenzband in H ausgehenden Übergänge von Selen ($E^{\text{Phon}}(T) \propto n_{\text{ph}}(k\theta_1)$). Die zugeordneten Anteile $E^{\text{Dil}}(T)$ und $E^{\text{Phon}}(T)$ sind in entsprechenden Linienformen miteingezeichnet (Meßpunkte nach [10,11])

lassen sich mit (5.4) nicht gleichzeitig anpassen, während die gestrichelt eingezeichnete Kurve nach (5.5) beide Temperaturbereiche recht gut wiedergibt.

In Abbildung 5.3 sind die aus dem Ansatz (5.5) resultierenden Anpasskurven für die vom Valenzbandmaximum in H ausgehenden Übergänge von Selen zusammengestellt. Die Tatsache, daß der Einfluß von $E^{\text{Phon}}(T)$ hier erst bei 60 K einsetzt, läßt jedoch diese Variante ebenfalls als wenig attraktiv erscheinen. Die akustischen Phononen sind schon bei tieferer Temperatur angeregt und Abbildung 3.8 zeigt, daß sie auf jeden Fall zur Elektron-Phonon-Kopplung beitragen. Wir diskutieren deshalb die Ergebnisse für beide Ansätze (5.4) und (5.5) und nehmen an, daß die tatsächlichen Werte von $E^{\text{Dil}}(T)$ und $E^{\text{Phon}}(T)$ zwischen den beiden jeweils berechneten Ergebnissen liegen, wie sie z.B. in Abbildung 5.1 eingezeichnet sind.

Da eine genaue Bestimmung der freien Parameter in den Gln 5.2-5.5 Messungen über einen größeren Temperaturbereich voraussetzt, wurden nur die Konstanten α und β bzw. β' (Gl 5.3-5.5) optimal angepaßt, und für γ wurde die Debyetemperatur θ_D (s. Kap. 5.2.2) und für E_0 die durch die Modulationstechnik sehr genau bestimmbaren Werte bei $T \rightarrow 0\text{K}$ [10,11] eingesetzt. Es ist bekannt, daß die spezifische Wärmekapazität von Selen wegen der starken Gitteranisotropie bei tiefen Temperaturen durch eine Debyetemperatur θ_3 des dreidimensionalen Gitters ($\theta_3 = 75\text{K}$) und bei höheren Temperaturen als Folge der Beanspruchung der kovalenten Bindungen durch eine Debyetemperatur θ_1 für die schraubenförmigen Selenketten ($\theta_1 = 370\text{K}$) beschrieben werden kann [74]. Um das Absinken von $\frac{dE}{dT}$ bei höheren Temperaturen (Abb. 5.3) durch Gl 5.2 richtig wiedergeben zu können, mußte die Debyetemperatur des eindimensionalen Falles verwendet werden, die nach neueren Ergebnissen etwa 340 K beträgt [32]. Die optimalen Werte von α , β und β' sind in Tabelle 5.4a aufgeführt. Mit den Gln 5.2-5.5 wurden daraus die Elektron-Phonon-Kopplungs- und Dilatationsterme bei 300 K berechnet, die ebenfalls in Tabelle 5.4a angegeben sind.

Tabelle 5.4a. Temperaturabhängigkeit:

Die Konstanten E (ev), α (mev), β (mev/K) und β' (mev/K), sowie die daraus nach den Gln 5.2-5.5 abgeleiteten Elektron-Phonon-Kopplungs- und Dilatationsterme bei 300 K. ($\gamma = 340$ K; Temperaturkoeffizienten in 10^{-4} ev/K)

Übergang	E_0	$E^{\text{Phon}}(T) = \beta T^2 / (T + \gamma)$			$E^{\text{Phon}}(T) = \beta' n_{\text{ph}}(k\gamma)$				
		α	β	$\frac{\partial E^{\text{Phon}}}{\partial T}$	$\frac{\partial E^{\text{Dil}}}{\partial T}$	α	β'	$\frac{\partial E^{\text{Phon}}}{\partial T}$	$\frac{\partial E^{\text{Dil}}}{\partial T}$
$H_{5V}^- - Z_{6C}$	1.853	22.4	-0.72	-5.2	3.8	12.2	-103	-2.8	2.1
$H_{5V}^- - H_{6C}$	1.948	39.8	-1.28	-9.2	6.6	21.4	-179	-4.8	3.6
$H_{6V}^- - H_{6C}$	2.173	49.8	-1.60	-11.5	8.4	27.5	-232	-6.2	4.6
$Z_{6V}^- - Z_{6C}$	3.110	24.6	-1.80	-13.0	4.1	-1.0	-254	-6.8	-0.2

Tabelle 5.4b. Vergleich der Temperatur- und Druckabhängigkeit:

Die aus den Druckverschiebungen resultierenden Dilatationsanteile a_{Dil}^m und die Ergebnisse für $\frac{\partial E_{\text{Dil}}}{\partial T}$ aus Tab. 5.4a, sowie die aus dem Vergleich folgenden Dilatationsterme a_{Dil}^m der inneren Dehnungen und inneren Deformationspotentiale E_i (ev). (Dilatationsterme in 10^{-4} ev/K; $a_{\text{Dil}}^m = 63 \times 10^{-6}$ /K u. $a_{\text{C}}^m = 17.3 \times 10^{-6}$ /K [45]; $a_{\text{R}}^i = -70 \times 10^{-6}$ /K)

Übergang	a_{Dil}^m	a_{C}^m	$a_{\text{Dil}}^m + a_{\text{C}}^m$	$\frac{\partial E_{\text{Dil}}}{\partial T}$	$\frac{a_{\text{R}}^i}{a_{\text{R}}^m}$	E_i
$H_{5V} - Z_{6C}$	6.4	-1.0	5.4	2.1...3.8	-3.3...-1.6	4.7....2.3
$H_{5V} - H_{6C}$	5.6	0.1	5.7	3.6...6.6	-2.1...0.9	3.0...-1.3
$H_{6V} - H_{6C}$	7.6	-0.4	7.2	4.6...8.4	-2.6...1.2	3.7...-1.7
$Z_{6V} - Z_{6C}$	8.0	-1.5	6.5	-0.2...4.1	-6.7...-2.4	9.6....3.4

5.2.4 Bestimmung der Deformationspotentiale für die inneren Dehnungen

Tabelle 5.4b bringt einen Vergleich der aus den Temperatur- und Druckverschiebungen hervorgehenden Zahlenwerte für die Dilatationssterme bei 300 K. Für $\frac{\partial E_{\text{Dil}}}{\partial T}$ sind jeweils die beiden Ergebnisse in Tabelle 5.4a angegeben. Entsprechend ergeben sich die voneinander abweichenden Zahlen für die nach Gl 4.12 berechneten Anteile $a_R^i \varepsilon_R^i$ der inneren Dehnungen und für die inneren Deformationspotentiale ε_R^i ($a_R^i(300\text{K}) = -70 \times 10^{-6}/\text{K}$).

Wir finden, daß der anharmonische Effekt der inneren Dehnungsfreiheitsgrade für die Zustände in Z nicht vernachlässigt werden darf. Dabei ist interessant, daß die Deformationspotentiale ε_R^i und ε_C^m , die beide vor allem durch die elektronische Kopplung innerhalb der Selenketten beeinflußt werden, offensichtlich miteinander korreliert sind, denn im Mittel sind ihre Größenverhältnisse ähnlich. So ergibt sich bei Vergrößerung des Kettenradius R wie bei Dehnungen des Gitterparameters c (s. Kap. 5.1.1) eine Zunahme des Gaps in Z und eine Abnahme des energetischen Abstands der H_{6C} - und Z_{6C} -Leitungsbandzustände. Dies deutet darauf hin, daß das Leitungsbandminimum in Z empfindlich auf Änderungen der Kettendimensionen reagiert. Dieser Zusammenhang wird ausführlicher in Kapitel 5.3 diskutiert.

5.2.5 Deutung der Temperaturverschiebungen der optischen Übergänge

Aus den Abbildungen 5.1 und 5.3 und den Ergebnissen in den Tabellen 5.4 geht hervor, daß die thermische Ausdehnung des Selengitters bei allen untersuchten Übergängen zu einer Zunahme der Übergangsenergie führt, während der Elektron-Phonon-Kopplungseffekt in entgegengesetzter Richtung einwirkt. Dabei ist der Einfluß der Gitterdilatation im Punkt H der BZ stärker als in Z, obwohl alle Deformationspotentiale in Z größer sind (Tab. 5.4b). Wegen der anisotropen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ($a_a^m > 0$; $a_c^m, a_R^i < 0$) und den positiven Vorzeichen der Resultate für die Deformationspotentiale ist dies gerade die Ursache für den kleine-

ren Dilatationseffekt in Z, denn die Dilatationsanteile $a_a^m \approx a_c^m$, $a_c^m \approx a_c^m$ und $a_R^i \approx a_R^i$ heben sich teilweise gegeneinander auf (Tab. 5.4b). In H können $a_c^m \approx a_c^m$ und $a_R^i \approx a_R^i$ vernachlässigt werden, so daß der Übergang $H_{5v} - H_{6c}$ überwiegend durch die thermische Ausdehnung von a beeinflußt wird (s. Kap. 5.1.2c). Daraus läßt sich trotz der nur sehr ungenau bestimmten Deformationspotentiale und Dilatationsterme eine wichtige Erkenntnis folgern: Das unterschiedliche Temperaturverhalten der direkten Übergänge in H und in Z (Abb. 5.1) beruht nicht auf gegenüber den Zuständen in Z vermuteten großen Deformationspotentialen des Valenzbandmaximums in H (Kap. 1). Wesentlich ist vielmehr die starke Anisotropie des Se-Te-Gitters, die unterschiedliche Deformationspotentiale für Gitterdehnungen in verschiedenen Richtungen zur Folge hat und mit den anisotropen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zur Kompensation der einzelnen Dilatationsanteile führen kann.

Da der indirekte Übergang zum Leitungsbandminimum in Z führt, wirkt sich dieser Effekt hier ähnlich aus wie bei dem direkten Übergang in Z. Der Energieanstieg bei tiefen Temperaturen ist kleiner als für die direkten Übergänge in H (Abb. 5.3), obwohl die negativen Beiträge $\frac{\partial E^{\text{Phon}}}{\partial T}$ der Elektron-Phonon-Kopplung in H größer sind (Tab. 5.4a). In Z ergibt sich für $\frac{\partial E^{\text{Phon}}}{\partial T}$ bei 300 K ein etwa doppelt so großer Wert wie für den indirekten Übergang, so daß wegen des zusätzlichen Kompensationseffektes der Dilatationsanteile die gewöhnliche Temperaturverschiebung zu kleinerer Energie gefunden wird (Abb. 5.1).

Könnten die Unterschiede im Temperaturverhalten der verschiedenen Übergänge mit Hilfe der gemessenen Druckverschiebungen aufgeklärt werden, so ermöglichen die verwendeten Anpassformeln für $E^{\text{Dil}}(T)$ und $E^{\text{Phon}}(T)$ eine Deutung des Verlaufs der einzelnen Temperaturverschiebungen. Das Ergebnis, daß im Ansatz für $E^{\text{Phon}}(T)$ die Debyetemperatur θ_1 der Selenketten verwendet werden mußte (Kap. 5.2.3), bekräftigt die in einer vorangegangenen Arbeit ausgesprochene Vermutung [11], daß die vermeintlichen Knicke der Meßkurven in Abbildung 5.3 bei 100 K auf die Anregung optischer Phononen zurückzuführen sind. Sie werden durch die Wechselwir-

kung der Elektronen mit den durch "intra-chain-coupling" bestimmten Phononen hervorgerufen. Übereinstimmend damit findet man in Elektroabsorption für Elektronstreuungen von H nach Z eine starke Kopplung der optischen Phononen bei 29 meV [11] (Abb.3.8). Die durch diese Elektron-Phonon-Wechselwirkung verursachte Vorzeichenumkehr von $\frac{dE}{dT}$ bei 150 K (Abb. 5.3) wurde bei Tellur experimentell nachgewiesen (Abb. 5.2). Der Energieanstieg bei 20 K erfolgt durch die Gitterdilatation senkrecht zur c-Achse, hervorgerufen durch thermische Anregung der akustischen Phononen (Gl 5.3). Maßgebend für dieses ungewöhnliche Verhalten sind die großen Werte für die Deformationspotentiale E_a^m und die thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_a^m (Tab. 5.4b).

Eine Analyse der Ergebnisse für den Elektron-Phonon-Kopplungsterm $\frac{\partial E_{\text{Phon}}}{\partial T}$ (Tab. 5.4a) ist nach dem gegenwärtigen Stand des Verständnisses der expliziten Temperaturabhängigkeit von Bandabständen schwierig. Für alle Übergänge werden die üblichen negativen Temperaturkoeffizienten gefunden (Tab. 5.4a). Sie nehmen mit der Anregungsenergie der Elektronen zu. Dies deutet darauf hin, daß hauptsächlich der FAN-Effekt zu $\frac{\partial E_{\text{Phon}}}{\partial T}$ beiträgt (Kap. 5.2.2), denn die Streuwahrscheinlichkeit wächst mit dem Abstand vom Bandrand.

5.3 Einfluß der mikroskopischen Gitterparameter auf die Energien der optischen Übergänge

Die Diskussion der Temperaturabhängigkeit der Übergangsenergien im letzten Abschnitt konnte zugleich einige bisher zu einem besseren Verständnis der beobachteten Druckverschiebungen noch fehlenden Informationen über die inneren Deformationspotentiale E_R^i liefern. Für die direkten Übergänge in H ist E_R^i wie auch E_C^m gegen E_a^m vernachlässigbar, während für die im Leitungsbandminimum in Z endenden Übergänge alle drei Deformationspotentiale eine Rolle spielen. Mit diesem Ergebnis läßt sich ein genaueres Bild über den Einfluß der Abstände r_1 und R_1 zwischen nächsten Nachbarn innerhalb und zwischen den Ketten und des kovalenten Bindungswinkels θ (s. Abb. 4.1) auf die Elektronenzustände gewinnen.

Die mikroskopischen Deformationspotentiale E_{r_1} , E_{R_1} und E_θ wer-

den aus den Resultaten für die makroskopischen Deformationspotentiale abgeleitet (Kap. 5.3.1). Ein Molekül-Orbital-Modell für die Elektronenzustände von Selen (Kap. 5.3.2) wird zur Deutung der Ergebnisse herangezogen (Kap. 5.3.3).

5.3.1 Die mikroskopischen Deformationspotentiale

In Tabelle 5.5 sind die berechneten mikroskopischen Deformationspotentiale $E_{r_1} = \frac{\partial E}{\partial \eta_{r_1}}$, $E_{R_1} = \frac{\partial E}{\partial \eta_{R_1}}$ und $E_{\theta} = \frac{\partial E}{\partial \eta_{\theta}}$ aufgeführt. Sie ergeben sich mit den Gleichungen 14.8 aus den Resultaten für die Relaxationskonstanten $R_{R\lambda}$ (Kap. 4.5.4) und für die Deformationspotentiale E_a^m , E_c^m (Tab. 5.2) und E_R^i (Tab. 5.4b). Für E_R^i wurden jeweils beide Zahlenwerte in Tabelle 5.4b eingesetzt, die aus den unterschiedlichen Ansätzen für $E^{\text{Phon}}(T)$ resultierten (Kap. 5.2.3). Für das direkte Gap von Tellur wurden die Ergebnisse der Zyklotronresonanz-Messungen von ORTENBERGER und RANVAUD (Tab. 5.3) und der Rechnungen von WEIGEL und CORBETT ($E_R^i = -1.4$ eV, s. Kap. 5.1.2b) verwendet.

Tabelle 5.5. Mikroskopische Deformationspotentiale (in eV) von Selen und Tellur. E_R^i als Parameter (Tab. 5.4b). $E_R^i(\text{Te}) = -1.4$ eV

Übergang	Selen				Tellur
	$H_{5v} - Z_{6c}$	$H_{5v} - H_{6c}$	$H_{6v} - H_{6c}$	$Z_{6v} - Z_{6c}$	$H_{5v} - H_{6c}$
E_{r_1}	10.5...14.5	-3.2...4.5	1.1...9.8	15.4...25.1	-4
E_{θ}	-1.8...-2.8	-5.8...-7.6	-3.5...-5.8	-1.5...-1.1	-9
E_{R_1}	7.9...8.7	7.4...8.7	9.9...11.5	8.9...10.7	11

Die Zahlenangaben in Tabelle 5.5 müssen natürlich mehr qualitativ gesehen werden, denn sie sind mit allen Ungenauigkeiten der vorangegangenen Untersuchungen behaftet. Die Ergebnisse:

1. Der Abstand r_1 nächster Nachbarn hat in Z einen größeren Einfluß als in H, und seine Dehnung bewirkt dort eine Vergrößerung des Bandabstands. Dasselbe gilt für das indirekte Gap, so daß der Abstand $H_{6c} - Z_{6c}$ abnimmt.

2. Der Abstand R_1 übernächster Nachbarn beeinflusst alle untersuchten Übergänge in gleicher Größenordnung. Eine Zunahme von R_1 entspricht einer Zunahme der Bandabstände.
3. Eine Vergrößerung des kovalenten Bindungswinkels θ hat in H eine Verkleinerung der Energielücke zur Folge.

Diese Ergebnisse lassen sich zum Teil im einfachsten Modell der Energiezustände eines Festkörpers verstehen, in dem man die Elektronenzustände als verbreiterte Molekülzustände auffaßt.

5.3.2 Beschreibung des zur Deutung verwendeten Modells

Die Situation in Selen ist in Abbildung 5.4 dargestellt [8,75]. Gemäß der Valenzelektronen-Konfiguration $4s^2 4p^4$ des freien Atoms stehen zur Bindung nur zwei p-Elektronen zur Verfügung. Im Molekül spalten die Orbitale in einen bindenden (bonding state σ) und einen abstoßenden Zustand (antibonding state σ'') auf, während die beiden restlichen p-Elektronen eine abgeschlossene Schale bilden (lone pair state LP) und wenig beeinflusst bleiben. Im Kristall spalten diese Zustände weiter auf. Die σ'' - und LP-Zustände bilden das unterste Leitungs- (LB) und das oberste Valenzband (VB), wobei die Verbreiterung und gleichzeitige Anhebung der σ'' -Zustände vorwiegend durch "intra-chain-coupling" zustande kommt, während die Breite des LP-Bandes hauptsächlich durch "inter-chain-coupling" bestimmt ist, denn die LP-Elektronen tragen zu einem großen Teil zur Bindung zwischen den Ketten bei [35].

Dieses Bild wurde kürzlich durch Berechnungen der Ladungsdichteverteilungen bestätigt [76], nach denen die LP-Elektronen hauptsächlich den Raum zwischen den Ketten ausfüllen und die Leitungsbandlektronen ausgedehnter über die Einheitszelle verteilt sind, bei minimaler Ladungsdichte zwischen benachbarten Kettenatomen. Zum Vergleich ist in Abbildung 5.4 noch das Bändermodell von SANDROCK [21] entlang der S-Achse eingezeichnet, das übereinstimmend mit dem Modell in Abbildung 3.7 das Leitungsbandminimum von Selen bei Z und das Valenzbandmaximum bei H voraussagt.

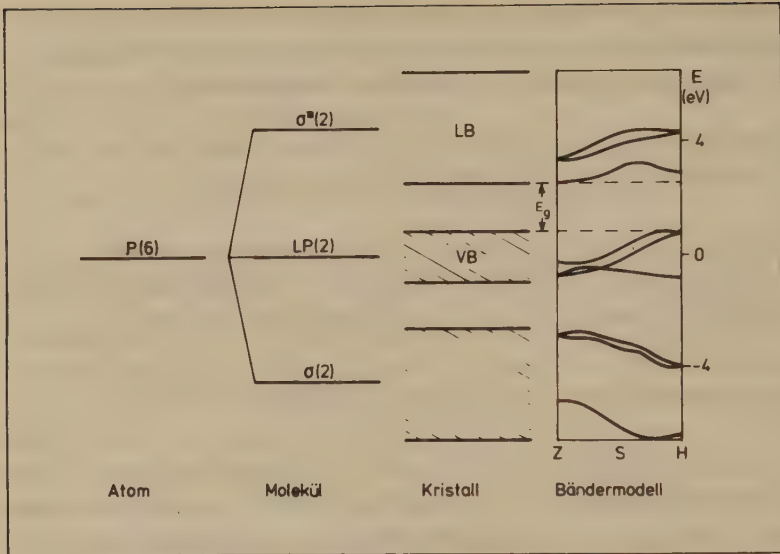


Abb. 5.4. Molekül-Orbital-Modell (nach [75]) und Bändermodell (nach [21]) von trigonalem Selen

5.3.3 Deutung der Dilatationseffekte

a. Deformationspotentiale

Nach dem Molekül-Orbital-Modell und dem Bändermodell in Abbildung 5.4 wird das Valenzbandmaximum in H vor allem eine Änderung der elektronischen Kopplung zwischen den Ketten spüren, während das Leitungsbandminimum in Z empfindlich auf Änderungen der Wechselwirkung innerhalb der Ketten reagiert. Die starke Zunahme des Bandabstands in Z bei Vergrößerung des Abstands r_1 kann man also auf die damit verbundene Abnahme der Breite des Leitungsbandes LB zurückführen, die die gleichzeitige Reduzierung der $\sigma\sigma^*$ -Aufspaltung überkompensiert. Deshalb ist das Deformationspotential E_{r_1} auch für das indirekte Gap groß (Tab. 5.5), das neben dem Valenzbandmaximum in H durch den Z_{6C} -Zustand bestimmt ist. Den geringen Effekt von r_1 in H würde man dann durch die gleichzeitige Verkleinerung der $\sigma\sigma^*$ -Aufspaltung erklären, die sich bei höheren Leitungszuständen eher bemerkbar macht als beim Leitungsbandminimum.

Das aus den Meßwerten von ORTENBERGER und RANVAUD abgeleitete Ergebnis für E_{r_1} von Tellur (Tab. 5.5) zeigt aber die Grenzen dieses einfachen Modells auf. Da das Leitungsbandminimum von Tellur in H liegt, würde man auch hier - wie in Z bei Selen - einen starken Einfluß der elektronischen Kopplung zwischen nächsten Nachbarn erwarten. Es ergeben sich aber ähnliche Verhältnisse wie für das direkte Gap von Selen in H. Nun ist dies nicht ganz unverständlich, denn in allgemeinen Punkten der BZ sollten die Leitungsbandelektronen neben Änderungen der Ketten dimensionen auch Änderungen der Parameter zwischen den Ketten merken. Das Molekül-Orbital-Modell beschreibt eigentlich nur die Dispersion der σ - und σ^* -Bänder entlang der Symmetrieachse von r nach Z. Dagegen hängt die Breite des Valenzbandes VB hauptsächlich von der Packung der Ketten zum dreidimensionalen Gitter ab. Hier umfaßt das Modell in Abbildung 5.4 also alle Punkte der BZ, und wie erwartet wächst die Bandlücke bei Zunahme von R_1 an (Tab. 5.5).

Das Ergebnis, daß der Z_{6c} -Leitungsbandzustand bei Dehnung von r_1 relativ zu H_{6c} angehoben wird, wurde schon aus den Zahlenwerten für die Deformationspotentiale E_c^m und E_R^i deutlich (Kap. 5.2.4), die in Z größer sind als in H. Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, daß die Energie von Z_{6c} stärker von der elektronischen Kopplung zwischen nächsten Nachbarn abhängt als die des H_{6c} -Zustands. Bei Tellur liegt Z_{6c} energetisch höher als H_{6c} , und der Abstand nächster Nachbarn ist um etwa 20% größer als bei Selen (Tab. 4.1). Dies deutet darauf hin, daß das direkte Band-Gap von Tellur durch eine im Vergleich zum indirekten Halbleiter Selen schwächere elektronische Kopplung innerhalb der Ketten zustande kommt. Umgekehrt hat die stärkere Kopplung zwischen den Ketten bei Tellur ein im Vergleich zu Selen sehr viel kleineres Band-Gap ($E_g = 0.33$ eV) zur Folge, denn bei Abnahme des Abstands R_1 nächster Nachbarn zwischen den Ketten finden wir für alle untersuchten Übergänge eine etwa gleich starke Erniedrigung der Energie (Tab. 5.5). Bei Zunahme der "inter-chain-coupling" werden also die Energiebänder näher zueinander geschoben. Gleichzeitige Änderungen der Kettenparameter beeinflussen vor allem die Dispersion des Leitungsbandes.

b. Druckverschiebungen

Die beobachteten Druckverschiebungen werden durch Überlagerung der Dilatationseffekte hervorgerufen (Gl 4.3). Für alle Übergänge wurde bei Druckspannungen λ parallel zur c-Achse eine Zunahme und bei $\lambda \perp c$ eine Abnahme der Energie gefunden, wobei sich in II größere Druckkoeffizienten ergaben als für die Übergänge zum Leitungsbandminimum in Z (Kap. 3.3). Eine Deutung dieser Ergebnisse an Hand der Deformationspotentiale in Tabelle 5.5 und des Molekül-Orbital-Modells in Abbildung 5.4 erfordert nach Gl 4.3 die Kenntnis der mikroskopischen Elastizitätskoeffizienten, die aus dem Gittermodell von NAKAYAMA u.M. für Selen (Kap. 4.5) ermittelt werden können. Wegen der Ungenauigkeit der abgeleiteten Zahlenwerte in Tabelle 5.5 werden sich aber nur qualitative Schlußfolgerungen ziehen lassen.

Mit den korrigierten Relaxationskonstanten $R_{K\lambda}(\text{Se})$ aus Kapitel 4.5.4 und den s_{ij} in Tabelle 5.1 ergibt sich über die Gl'n 4.7 für die mikroskopischen Elastizitätskoeffizienten (in Einheiten $10^{-12} \text{ dyn}^{-1} \text{ cm}^2$):

$$\frac{\partial \eta_{R_1}}{\partial t_c} = 0.4$$

$$\frac{\partial \eta_{R_1}}{\partial t_c} = -3$$

$$\frac{\partial \eta_{\theta}}{\partial t_c} = 3.4$$

$$\frac{\partial \eta_{R_1}}{\partial t_a} = -0.1$$

$$\frac{\partial \eta_{R_1}}{\partial t_a} = 4.8$$

$$\frac{\partial \eta_{\theta}}{\partial t_a} = -3.8$$

Multipliziert man diese Zahlen mit den zugeordneten Deformationspotentialen, so wird deutlich, daß die Gitterabstände zwischen den Selen-Ketten die Richtung und die Parameter innerhalb der Ketten die Unterschiede in der Stärke der Druckverschiebungen bestimmen. Bei Druckspannungen $\lambda \parallel c$ ($\lambda = -t_c$) nimmt der Abstand R_1 zwischen den Ketten zu, und die Übergangsenergien wachsen an ($E_{R_1} > 0$, Tab. 5.5); bei $\lambda \perp c$ ergibt sich ein entgegengesetztes Verhalten. Die im Vergleich zum Bandabstand in Z größeren Druckkoeffizienten in II erklären sich dadurch, daß sich in II der Dilatationsterm für den kovalenten Bindungswinkel θ dem dominierenden Beitrag $E_{R_1} \frac{\partial \eta_{R_1}}{\partial t_a}$ von R_1 aufaddiert ($E_{\theta} < 0$), während durch die Änderung des Abstands r_1 nächster Nachbarn in Z eine Abschwächung des Dilatationseffektes von R_1 auftritt ($E_{R_1} > 0$). Wegen der Ähnlichkeit der Druckverschiebungen von $Z_{6v} - Z_{6c}$ und $H_{5v} - Z_{6c}$ sind diese Unterschiede hauptsächlich auf eine Beeinflussung der Leitungsband-Struktur entlang der b-Achse von H_{6c}

nach Z_{6C} zurückzuführen, wie sie sich auch bei Dehnungen von r_1 unter der Voraussetzung konstanter Parameter R_1 und θ ergibt (s. vorh. Abschnitt). Bei äußeren Druckspannungen ist es aber nicht nur das Leitungsbandminimum in Z, dessen Energie stark beeinträchtigt wird. Wegen der Variation von θ wird zusätzlich der H_{6C} -Leitungsbandzustand gegenüber Z_{6C} energetisch verschoben, denn das direkte Gap in Z und der indirekte Übergang bleiben bei Änderungen von θ annähernd unbeeinflusst (Tab. 5.5).

Die Ergebnisse der beiden letzten Abschnitte: Die Dispersion des Leitungsbandes entlang der S-Achse (s. Abb. 5.4) reagiert empfindlich auf Variationen der Kettendimensionen, wobei Dehnungen von r_1 stärker auf das Leitungsband in Z und Änderungen von θ stärker auf das Leitungsband bei H einwirken. Dehnungen der Abstände zwischen den Ketten beeinflussen den Abstand zwischen Leitungs- und Valenzband, ohne deren Dispersion wesentlich zu verändern.

c. Temperaturverschiebungen

Aufschlußreich ist wieder die Konsequenz für die Temperaturabhängigkeit der untersuchten optischen Übergänge (Gl 4.2). Für die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der mikroskopischen Gitterparameter folgt mit den Ergebnissen in Kap. 4 bei 300 K (in Einh. $10^{-6}/K$):

$$\frac{\partial \eta}{\partial T} R_1 = -27 \text{ (-26)} \quad \frac{\partial \eta}{\partial T} R_1 = 78 \text{ (43)} \quad \frac{\partial \eta}{\partial T} \theta = 8 \text{ (20)}$$

In Klammern sind zum Vergleich Meßergebnisse für Tellur von ARNOLD und GROSSE [48] angegeben. Die gegenüber Tellur stärkere Abnahme des Gitterparameters c von Selen bei wachsender Temperatur (Kap.4.6) erklärt sich danach durch die geringere Zunahme des Bindungswinkels θ ($8 \cdot 10^{-6}/K$ bei Se gegenüber $20 \cdot 10^{-6}/K$ bei Te), die stärkere Ausdehnung senkrecht zur c-Achse durch die unterschiedlichen Werte für $\partial \eta R_1 / \partial T$ ($78 \cdot 10^{-6}/K$ gegenüber $43 \cdot 10^{-6}/K$). $\epsilon_{R_1} \frac{\partial \eta}{\partial T} R_1$ gibt den dominierenden Dilatationseffekt, dessen Ursache in der Abnahme der Breite des LP-Valenzbandes bei Verkleinerung der "interchain coupling" zu suchen ist. Die weitgehende Kompensation der Dilatationsterme in Z (Kap. 5.2.5) erfolgt vorwiegend durch eine Absenkung des Leitungsbandminimums, denn der Abstand r_1 nächster Nachbarn innerhalb der Ketten nimmt verhältnismäßig stark ab. Bei Temperaturer-

höhung ergibt sich also eine Zunahme der Energiedifferenz zwischen dem H_{6c} - und dem Z_{6c} -Leitungsbandzustand. Deshalb wird unterhalb 100 K für das indirekte Gap ein kleinerer Temperaturkoeffizient gefunden als für das direkte Gap in H (Abb. 5.3). In Z kommt hinzu, daß der Z_{6v} -Valenzbandzustand gegenüber dem Valenzbandmaximum in H angehoben wird, denn für die Energie des zugeordneten direkten Übergangs ergab sich bei tiefen Temperaturen im Unterschied zum Verhalten des indirekten Gaps keine wesentliche Änderung (Abb. 5.1). Als Ursache für diese Beeinflussung der Valenzband-Dispersion ist dann hauptsächlich der Elektron-Phonon-Kopplungseffekt anzusehen, der für Z_{6v} - Z_{6c} etwa doppelt so groß ist wie für H_{5v} - Z_{6c} (s. Kap. 5.2.5).

Wir gewinnen damit folgendes Bild über das Verhalten der Energiebänder zwischen H und Z bei wachsender Temperatur (s. Abb. 5.4): Bei tiefen Temperaturen wird das Valenzband auf Grund der starken thermischen Ausdehnung senkrecht zur c-Achse gegenüber dem Leitungsband abgesenkt. In Z wird dieser Effekt dadurch kompensiert, daß die Dispersion des Leitungsbandes zu- und die des Valenzbandes abnimmt, vorwiegend hervorgerufen durch die Abnahme des Abstands r_1 nächster Nachbarn einerseits und die unterschiedliche Elektron-Phonon-Wechselwirkungsenergie für H_{5v} und Z_{6v} andererseits. Bei hohen Temperaturen gewinnen die Gitterschwingungen zunehmend an Einfluß und führen schließlich zur Verkleinerung des Bandabstands. Dabei wird die durch die Gitterdilatation verursachte Zunahme der Leitungsband-Dispersion abgeschwächt, denn die Elektron-Phonon-Wechselwirkungsenergie beeinflußt die Energie des H_{6c} -Zustands stärker als die des Leitungsbandminimums in Z (Tab. 5.4a).

Der Unterschied zum Temperaturverhalten der Bandkanten bekannterer Halbleiter wird aus dem Molekül-Orbital-Modell in Abbildung 5.4 deutlich [35]. Bei Ge, Si und den III-V-Verbindungen entsteht die Energielücke zwischen den σ - und σ^* -Bändern [75] mit i.a. negativen Deformationspotentialen und damit gegenüber Selen und Tellur entgegengesetzt gerichteten Energieverschiebungen unter hydrostatischem Druck und bei Temperaturerhöhung [35]. Es ist also neben der Gitteranisotropie die Existenz des LP-Valenzbandes,

die zu dem ungewöhnlichen Verhalten der trigonalen Halbleiter führt, die freilich aber auch mit den anisotropen Bindungseigenschaften von Selen und Tellur zusammenhängt.

5.4 Die nichtlineare Druckverschiebung des Spektrums bei 2 eV

Die linearen Druckverschiebungen der untersuchten optischen Übergänge gaben Aufschluß über das Verhalten der Energiebänder zwischen den Punkten H und Z der BZ bei Symmetrie-erhaltenden Gitterdilatationen. Wird die nichtlineare Verschiebung des Elektroflectionsspektrums bei 2 eV bei Druckspannungen X senkrecht zur c -Achse nicht durch plastische Verformung verursacht (Kap. 3.1.1), so enthält sie Informationen über den Einfluß der Erniedrigung der trigonalen Symmetrie auf die Bandstruktur in der Umgebung des Punktes H.

5.4.1 Nichtlineare Druckeffekte

Nichtlineare Druckverschiebungen optischer Übergänge können sich bei einer durch Erniedrigung der Kristallsymmetrie hervorgerufenen Kopplung eng benachbarter oder entarteter Energiebänder ergeben [77]. Die dabei erfolgende Mischung von Zuständen wird begleitet von einer nichtlinearen Abstoßung der entsprechenden Bänder bei gleichzeitiger Änderung der Oszillatorstärken für optische Übergänge.

ENDERLEIN und HACHE zeigen an Hand gruppen- und kp -störungstheoretischer Untersuchungen, daß die Druckkoeffizienten des direkten Gaps von Tellur auch bei Symmetrieerhaltung i.a. von Gitterdehnungen η abhängen [36]. Dies folgt für Punkte in der Umgebung des Punktes H ($\vec{k} \neq \vec{k}_H$) auf Grund der gleichzeitigen Wirkung der druckabhängigen Spin-Bahn- und der kp -Wechselwirkung, und das direkte Gap von Tellur liegt bekanntlich nicht direkt in H [78].

Bei Druckspannungen senkrecht zur c -Achse ergibt sich zusätzlich durch die Symmetrierniedrigung eine Aufspaltung des Leitungsbands in H ($\vec{k} = \vec{k}_H$), hervorgerufen durch die Wechselwirkung der Spin-entarteten Leitungsbandzustände H_{6c} . In Abbildung 5.5 ist

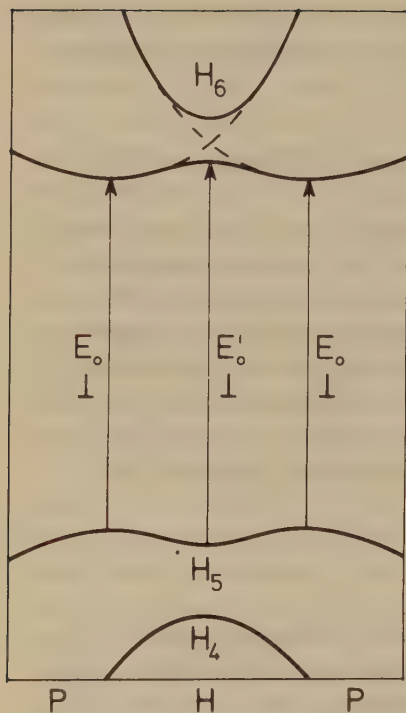


Abb. 5.5. Leitungs- und Valenzbandstruktur von Tellur in der Umgebung des Punktes H bei uniaxialer Druckspannung senkrecht zur c-Achse (nach [36])

das Bändermodell in der Umgebung von H bei $X \perp c$ dargestellt [36]. Durch Aufspaltung des Leitungsbandes entsteht im Spektralbereich des direkten Gaps E_0 ein zusätzlicher kritischer Punkt, wobei für $E \perp c$ nur der in Abbildung 5.5 mit E_0' gekennzeichnete Übergang optisch erlaubt ist. Die Abstoßung der Leitungszustände bei zunehmendem Druck $X \perp c$ erfolgt aber in H linear [36], im Unterschied zu allgemeinen Punkten bei $\vec{k} \neq \vec{k}_H$.

Durch Aufspaltungen von Zuständen kann sich auch die Elektron-Phonon-Kopplungsenergie E^{Phon} (s. Kap. 5.2) ändern und so eine nichtlineare Druckverschiebung hervorrufen [77]. Wird bei zunehmendem Druck Energieresonanz für den Abstand der aufgespaltenen Bänder und stark koppelnde Phononen erreicht, so wird sich E^{Phon} sprunghaft ändern,

denn die Dichte der möglichen Streuzustände nimmt zu.

Auch die Exzitonen-Bindungsenergie, die für den direkten Übergang in H bei Selen etwa 50 meV beträgt [8], wird durch Änderungen der Zustandsdichten bei Symmetrieaufspaltungen beeinträchtigt. Bei Symmetrie-erhaltenden Dehnungen sind es vor allem die effektiven Massen, über die die Energien der Exzitonen druckabhängig werden. Dieser Effekt wurde bei der Diskussion der linearen Druckverschiebungen vernachlässigt.

5.4.2 Deutung der beobachteten Druckverschiebung

Eine nichtlineare Abstoßung von Zuständen auf Grund der Symmetrierniedrigung dürfte nicht die Ursache der beobachteten Druckverschiebung sein, denn die Abnahme des Druckkoeffizienten $\frac{\partial E}{\partial X}(X \perp c)$ bei zunehmendem X könnte nur auf eine Abstoßung des Leitungs- und des Valenzbandes zurückgeführt werden, und die Wechselwirkung zwischen beiden Bändern ist in Selen wegen des großen Bandabstands vernachlässigbar. Eine Kopplung der Zustände innerhalb des σ^* -Leitungs- und des LP-Valenzbandes würde eine Zunahme von $\frac{\partial E}{\partial X}(X \perp c)$ zur Folge haben, wie sie bei plastischer Verformung beobachtet wurde (Kap. 3.1.1).

Auch eine nichtlineare Druckabhängigkeit der Zustände bei $\vec{k} \neq \vec{k}_H$ kann nicht zur Erklärung des experimentellen Ergebnisses herangezogen werden. Zwar liegt das Leitungsbandminimum von Selen wie bei Tellur nicht direkt in H (Abb. 5.5), aber die Nichtlinearität müßte sich dann auch bei Druckspannungen parallel zur c -Achse zeigen, und bei $X \parallel c$ wurde ein doppelt so großer Druckbereich untersucht wie bei $X \perp c$. Der Effekt bei $\vec{k} \neq \vec{k}_H$ erklärt aber möglicherweise die Unterschiede der Ergebnisse aus Messungen unter hydrostatischem und unter uniaxialem Druck (Kap. 3.3). Bei Anwendung kleiner Drucke (Messungen unter uniaxialem Druck) bleibt $\frac{\partial E}{\partial X}$ annähernd konstant ($\frac{\partial E}{\partial X}(X) \approx \frac{\partial E}{\partial X}(0)$), während sich in einem größeren Druckbereich (Messungen unter hydrostatischem Druck) die Änderung von $\frac{\partial E}{\partial X}$ gegenüber $\frac{\partial E}{\partial X}(X=0)$ bemerkbar macht.

Aufschlußreich ist die Aufspaltung des H_{6c} -Zustands von Tellur bei $X \perp c$ (Abb. 5.5), die auch bei Selen auftreten sollte, obwohl hier wegen des größeren Band-Gaps und der kleineren Spin-Bahn-Wechselwirkung etwas andere Voraussetzungen gegeben sind als bei Tellur [78]. Wegen der Höckerform des Valenzbandes von Tellur ist die Energie des unter Druck bei $E \perp c$ zusätzlich auftretenden Übergangs E'_0 größer als die des direkten Gaps E_0 . Da die Struktur des Valenzbandes von Selen in der Umgebung von H nicht geklärt ist, sind zwei Fälle zu diskutieren:

1. Das Valenzband ist parabolisch. Dann wandert der Übergang E_0 im $\vec{k}$ -Raum bei zunehmendem Druck $X \perp c$ kontinuierlich von $\vec{k} \neq \vec{k}_H$ nach

$$\vec{k} = \vec{k}_H.$$

2. Das Valenzband hat Höckerform. Dann ergibt sich neben E_0 unter Druck $X \downarrow c$ bei höherer Energie ein Übergang E'_0 , und der Energieabstand zwischen E_0 und E'_0 verkleinert sich bei zunehmendem X .

In beiden Fällen sollten sich die Übergangswahrscheinlichkeiten ändern.

Vergleicht man nun das Ergebnis in Abbildung 3.3 mit dem Modell in Abbildung 5.5, so kann nach Fall 2 die Struktur E_0 mit dem direkten Gap und E'_0 mit dem Übergang bei $\vec{k} = \vec{k}_H$ identifiziert werden. E_0 verschiebt sich linear, während bei hohem Druck der zunehmende Einfluß von E'_0 eine nichtlineare Verschiebung des Gaps vortäuscht. Wegen der fortschreitenden Zunahme der Übergangswahrscheinlichkeit bei E'_0 und der gleichzeitigen Abnahme des Abstands zwischen E_0 und E'_0 erwarten wir, daß $\frac{\partial E}{\partial X}(X \downarrow c)$ bei höherem Druck wieder ansteigt, spätestens dann nämlich, wenn das direkte Gap durch den Übergang E'_0 bestimmt wird. Betrachten wir die integrale Fläche des Elektreflexions-Peaks bei 1.96 eV als Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit - die Peak-Amplitude ist dafür im 2ten Fall weniger geeignet, da Übergänge verschiedener Energie eingehen - so ergibt sich übereinstimmend mit dem Modell eine Zunahme der Oszillatorstärke im Spektralbereich des direkten Gaps. Im Widerspruch zum experimentellen Ergebnis würde dagegen im Fall 1 die Amplitude beeinflusst werden, und $\frac{\partial E}{\partial X}(X \downarrow c)$ sollte eher zu- als abnehmen. Einen weiteren Anhaltspunkt dafür, daß die nichtlineare Verschiebung des Gaps in H bei $X \downarrow c$ aus der Aufspaltung des Leitungsbandes hervorgeht, gibt das Verhalten des Übergangs $H_{6v} - H_{6c}$ bei 2.2 eV, der zum gleichen Leitungsbandzustand führt. Wie bei $H_{5v} - H_{6c}$ nimmt $\frac{\partial E}{\partial X}(X \downarrow c)$ bei höheren Drucken ab (Abb. 3.4).

Eine Alternative zu dieser Deutung wäre die Annahme, daß die Elektron-Phonon-Kopplungsenergie E^{Phon} auf Grund einer Resonanz der Energie der stark koppelnden optischen Phononen und des Abstands zwischen dem Leitungsbandminimum bei $\vec{k} \neq \vec{k}_{11}$ und

dem H_{6c} -Zustand abnimmt. Nach dem Ergebnis in Abbildung 3.4 würde dieser Effekt dann etwa bei 100 bar einsetzen. Diese Variante könnte sogar das unterschiedliche Verhalten der Druckverschiebungen bei 80 K und bei 30 K erklären. Die optischen Phononen sind bei tiefen Temperaturen noch nicht angeregt, so daß bei 30 K eine lineare Verschiebung beobachtet wird. Dem steht aber entgegen, daß E^{Phon} bei zunehmender Dichte der möglichen Streuzustände anwächst (Kap. 5.2.5). Oberhalb 100 bar sollte sich also das Spektrum bei 80 K stärker zu kleinerer Energie verschieben, im Widerspruch zum Meßergebnis in Abbildung 3.4.

Als wenig attraktiv erscheint auch die Annahme, daß die Druckabhängigkeit der Excitonen-Bindungsenergie die beobachtete Nichtlinearität verursacht. Die Zustandsdichte für den Übergang E_0 bei $\vec{k} \neq \vec{k}_H$ wird durch die Aufspaltung des H_{6c} -Zustands nicht unmittelbar beeinflusst. Unabhängig davon kommen wir zu dem Schluß, daß die bei X_{Ic} gefundene nichtlineare Druckverschiebung des Spektrums bei 2 eV auf jeden Fall der Aufspaltung des Leitungsbandes in H zugeschrieben werden kann. Darüber hinaus deuten die Verbreiterung des ersten Elektreflexions-Peaks bei 1.96 eV und die damit verbundene Zunahme der Oszillatorstärke darauf hin, daß das Valenzband von Selen ähnlich strukturiert ist wie das von Tellur (Abb. 5.5).

5.5 Schlußbetrachtung

Auf Grund der inneren Dehnungsfreiheitsgrade des Se-Te-Gitters wird eine befriedigende physikalische Beschreibung zahlreicher Festkörpereigenschaften erst durch die Kenntnis der atomaren Verschiebungen innerhalb der Einheitszelle bei äußeren Einwirkungen möglich. Am Beispiel der Druck- und Temperaturabhängigkeit optischer Übergänge von Selen gibt diese Arbeit einen Beitrag zum Verständnis dieser inneren elastischen Eigenschaften und ihres Zusammenhangs mit den Energien elektronischer Zustände. Mangels experimenteller Daten über die Veränderungen der mikroskopischen Gitterparameter bei äußeren Drucken mußte sich die Deutung der Meßergebnisse auf bestehende Gittermodelle stützen.

Nach Abschluß dieser Arbeit wurden nun Ergebnisse aus Röntgen-Strukturuntersuchungen an Tellur von ARNOLD bekannt [80], die erstmals direkt Aufschluß über das Verhalten der mikroskopischen Gitterparameter bei uniaxialen Druckspannungen parallel zur trigonalen Achse geben. Sie lassen die Verwendbarkeit der hier benutzten Gittermodelle, die an makroskopische Größen angepaßt sind, zur Beschreibung der mikroskopischen Bindungsverhältnisse als fragwürdig erscheinen. Überraschend wird nämlich beobachtet, daß sich der Kettenradius R von Tellur bei zunehmender Druckbelastung parallel zur c -Achse um eine Größenordnung stärker vergrößert als der makroskopische Gitterparameter a , und daß deshalb der Abstand R_1 übernächster Nachbarn abnimmt. Dagegen ergab sich in Kapitel 5.3.3b dieser Arbeit mit Hilfe des Gittermodells von NAKAYAMA u.M. für Selen eine Zunahme von R_1 , die als Ursache für die Druckverschiebungen zu höherer Energie bei $X||c$ angesehen wurde. In Übereinstimmung damit ließen sich die positiven Temperaturkoeffizienten des direkten Gaps in H und des indirekten Gaps bei tiefen Temperaturen durch die starke thermische Ausdehnung des Gitters senkrecht zur c -Achse erklären, die auch bei Tellur zum großen Teil durch die Zunahme von R_1 zustande kommt (Kap. 5.3.3c).

Zur Klärung dieses Widerspruchs könnten Bandstruktur-Rechnungen für verschiedene Dehnungszustände des Kristallgitters beitragen.

Dabei wäre gleichzeitig interessant, ob sich die beobachtete starke Abhängigkeit der Leitungsband-Struktur entlang der S-Achse von den Parametern der Schraubenketten theoretisch bestätigt, für die die Existenz des direkten Band-Gaps von Tellur als Indiz angesehen wurde (Kap. 5.3.3a). Insbesondere sollten sich Dehnungen des Abstands r_1 nächster Nachbarn stärker auf die Energie des Leitungsbandminimums in Z und Änderungen des kovalenten Bindungswinkels θ stärker auf das Leitungsband in H auswirken (Kap. 5.3.3b).

Ein anderes Ergebnis der vorliegenden Arbeit gewinnt durch die Untersuchungen von ARNOLD an Interesse. Es zeigt sich, daß die mittleren Atomauslenkungen des thermisch angeregten Tellur-Gitters in der Ebene senkrecht zur c-Achse anisotrop sind, und daß deshalb die optischen Phononen zu den Debye-Waller-Faktoren beitragen müssen [80]. Diese können andererseits nach der Theorie von BROOKS und YU zur Berechnung eines Teils der expliziten Temperaturabhängigkeit von Bandzuständen herangezogen werden (Kap. 5.2.2). In der vorliegenden Arbeit stellte sich heraus, daß die explizite Temperaturabhängigkeit vorwiegend durch optische Phononen bestimmt wird und bei 100 K zur Abnahme der Temperaturkoeffizienten der untersuchten optischen Übergänge führt (Kap. 5.2.5). Die Kenntnis der anisotropen Debye-Waller-Faktoren von Tellur ermöglicht also eine quantitativere Analyse dieses Ergebnisses und eine Klärung der Frage, ob das beschriebene Temperaturverhalten der Elektron-Phonon-Wechselwirkungsenergie vorwiegend auf den BROOKS-YU-Effekt oder auf den FAN-Effekt (s. Kap. 5.2.2) zurückzuführen ist.

6. Anhang

6.1 Thermodynamische Theorie innerer Dehnungen von BARRON, GIBBONS und MUNN in Anwendung auf das Se-Te-Gitter [29]

Gitter mit Basis besitzen bei thermischen Zustandsänderungen innere Dehnungsfreiheitsgrade, die bei einem Vergleich experimenteller Ergebnisse mit theoretischen Berechnungen zu berücksichtigen sind. BARRON u.M. zeigen in ihrer thermodynamischen Theorie innerer Dehnungen einen Weg zur Lösung dieses Problems [29]. Die Autoren erweitern den Formalismus der makroskopischen Thermodynamik ("macroscopic regime"), indem sie äußere und innere Koordinaten gleichzeitig als unabhängige Variablen behandeln ("general regime") und daraus einfache Relationen zwischen den makroskopisch meßbaren und mit Hilfe von Gittermodellen im "general regime" berechenbaren physikalischen Größen herleiten, aus denen der Einfluß der inneren Dehnungen auf die Meßgrößen ersichtlich wird. In diesen Relationen treten zusätzlich Größen des "internal regime" auf, in dem Zustandsänderungen bei konstanten äußeren Parametern betrachtet werden.

In Tabelle 6.1 sind die hier interessierenden Definitionen und Ergebnisse für symmetrieerhaltende Deformationen des Se-Te-Gitters zusammengestellt. Generalisierte Variablen ("general regime") sind die Dehnungen $\eta_a = \frac{\Delta a}{a}$ und $\eta_c = \frac{\Delta c}{c}$ des "macroscopic regime" und die relative Änderung $\eta_R = \frac{\Delta R}{R}$ des Radius R der schraubenförmigen Se-Te-ketten, die einzige Variable im "internal regime". Sie sind über die generalisierten elastischen Konstanten s_{AB}^g und c_{AB}^g (Index g: "general regime"; A,B = a,c,R) mit den entsprechenden Zugspannungen $t_A = t_a, t_c, t_R$ verknüpft. Die Variationsbedingung $t_R = \text{const}$ im "macroscopic regime" ist eine Verallgemeinerung der Minimalisierungsforderung für die freie Energie F, nach der sich die inneren Koordinaten jeweils so einstellen, daß

$$t_R = \left(\frac{\partial F}{\partial \eta_R} \right)_{\eta_\lambda, T} = 0 \quad \dagger)$$

ist. Daraus folgt für die makroskopischen Elastizitätskoeffizienten $s_{\lambda\mu}^m$ und thermischen Ausdehnungskoeffizienten a_λ^m (Index m: "macroscopic regime"; $\lambda, \mu = a, c$) unmittelbar (Tab. 6.1b)

$$s_{\lambda\mu}^m = s_{\lambda\mu}^g \quad \text{und} \quad a_\lambda^m = a_\lambda^g$$

denn die Variationsbedingungen sind für beide Größen im "macroscopic"- und im "general regime" gleich (s. Tab. 6.1a). Dagegen stimmen die makroskopischen Elastizitätsmoduln $c_{\lambda\mu}^m$ nicht mit den generalisierten $c_{\lambda\mu}^g$ überein: wegen $t_\lambda = t_\lambda(\eta_A, T)$ gilt $\dagger)$

$$c_{\lambda\mu}^m = \left(\frac{\partial t}{\partial \eta_\mu} \right)_{\eta_\lambda, t_R, T} = \left(\frac{\partial t}{\partial \eta_\mu} \right)_{\eta_A, T} + \left(\frac{\partial t}{\partial \eta_R} \right)_{\eta_\lambda, T} \left(\frac{\partial \eta_R}{\partial \eta_\mu} \right)_{\eta_\lambda, t_R, T}$$

oder

$$c_{\lambda\mu}^m = c_{\lambda\mu}^g + c_{\lambda R}^g R_{R\mu} \quad (6.1)$$

Die Konstanten

$$R_{R\mu} = \left(\frac{\partial \eta_R}{\partial \eta_\mu} \right)_{\eta_\lambda, t_R, T}$$

verknüpfen Größen des "general regime" mit den entsprechenden des "macroscopic regime" und lassen sich aus den generalisierten Elastizitätsmoduln c_{RA}^g berechnen: wegen $\eta_R = \eta_R(\eta_\lambda, t_R, T)$ ist

$$\left(\frac{\partial \eta_R}{\partial \eta_\lambda} \right)_{\eta_A, T} = 0 = \left(\frac{\partial \eta_R}{\partial \eta_\lambda} \right)_{\eta_\lambda, t_R, T} + \left(\frac{\partial \eta_R}{\partial t_R} \right)_{\eta_\lambda, T} \left(\frac{\partial t_R}{\partial \eta_\lambda} \right)_{\eta_\lambda, t_R, T}$$

und damit

$$R_{R\lambda} = -s_{RR}^g c_{R\lambda}^g = -c_{R\lambda}^g / c_{RR}^g \quad (6.2)$$

Gleichungen desselben Typs führen zu den weiteren in Tabelle 6.1b aufgeführten Beziehungen. Insbesondere erhalten wir analog zu

$\dagger)$ bzgl. der Indizierung s. Fußnote zu Tab. 6.1

Tabelle 6.1a. Definitionen der verwendeten Größen im "general"-, "macroscopic"- und "internal regime" ⁺⁺

	"general regime" (A, v = a, c, R)	"macroscopic regime" (λ, μ = a, c; A = a, c, R)	"internal regime" (λ = a, c)
Variablen	$\eta_A = \frac{\Delta A}{A}$	$\eta_\lambda ; t_R = \text{const}$	$\eta_R ; \eta_\lambda = \text{const}$
Elastizitätsmoduln	$c_{\lambda\lambda}^v = \left(\frac{\partial t_\lambda}{\partial \eta_\lambda}\right) \eta_\lambda', T$	$c_{\lambda\mu}^m = \left(\frac{\partial t_\lambda}{\partial \eta_\mu}\right) \eta_\mu', t_R, T$	$c_{RR}^i = \left(\frac{\partial t_R}{\partial \eta_R}\right) \eta_\lambda, T$
Elastizitätskoeffizienten	$s_{\lambda\lambda}^v = \left(\frac{\partial \eta_\lambda}{\partial t_\lambda}\right) t_\lambda', T$	$s_{\lambda\mu}^m = \left(\frac{\partial \eta_\lambda}{\partial t_\mu}\right) t_\lambda', T$	$s_{RR}^i = \left(\frac{\partial \eta_R}{\partial t_R}\right) \eta_\lambda, T$
Thermische Ausdehnungskoeffizienten	$\alpha_A^v = \left(\frac{\partial \eta_A}{\partial T}\right) t_A$	$\alpha_\lambda^m = \left(\frac{\partial \eta_\lambda}{\partial T}\right) t_\lambda$	$\alpha_R^i = \left(\frac{\partial \eta_R}{\partial T}\right) \eta_\lambda, t_R$
Deformationspotentiale ⁺⁺	$\varepsilon_A^v = \left(\frac{\partial E}{\partial \eta_A}\right) \eta_\lambda', T$	$\varepsilon_\lambda^m = \left(\frac{\partial E}{\partial \eta_\lambda}\right) \eta_\lambda', t_R, T$	$\varepsilon_R^i = \left(\frac{\partial E}{\partial \eta_R}\right) \eta_\lambda, T$

Tabelle 6.1b. Transformationsrelationen *)

"general regime" - "macroscopic regime" - "internal regime" :

$$\begin{aligned} c_{\lambda\mu}^m &= c_{\lambda\mu}^g + R_{R\mu} c_{\lambda R}^g & c_{RR}^g &= c_{RR}^i \\ s_{\lambda\mu}^m &= s_{\lambda\mu}^g & s_{R\lambda}^g &= \sum_{\mu} R_{R\mu} s_{\mu\lambda}^m \\ a_{\lambda}^m &= a_{\lambda}^g & a_R^g &= \sum_{\mu} R_{R\mu} a_{\mu}^m \\ E_{\lambda}^m &= E_{\lambda}^g + R_{R\lambda} E_R^g & E_R^g &= E_R^i \end{aligned}$$

Verknüpfungsvektor :

$$R_{R\lambda} = \left(\frac{\partial n_R}{\partial n_{\lambda}} \right) \eta_{\lambda, R, T} = -s_{RR}^i c_{R\lambda}^g = -c_{R\lambda}^g / c_{RR}^g$$

"macroscopic regime" - kartesische Koordinaten :

$$\begin{aligned} c_{aa}^m &= 2(c_{11} + c_{12}) & s_{aa}^m &= (s_{11} + s_{12})/2 & a_a^m &= a_1 = a_2 & E_a^m &= E_1 + E_2 & \\ c_{ac}^m &= c_{ca}^m & s_{ac}^m &= s_{ca}^m & a_c^m &= a_3 & E_c^m &= E_3 & \\ c_{cc}^m &= c_{33} & s_{cc}^m &= s_{33} & & & & & \end{aligned}$$

*) nach [29]. Größen des "general"-, "macroscopic"- und "internal regime" sind in Abänderung der Schreibweise von BARRON u.M. durch obere Indizes g, m und i unterschieden. Variationsindizes haben dieselbe Bedeutung wie bei BARRON u.M., z.B.
Index η_{λ}^A : $\eta_{\lambda}^A = \text{const}$ für alle B+A (A, B=a, c, R)
Index η_{λ} : $\eta_{\lambda} = \text{const}$ für alle λ ($\lambda=a, c$)

**) vorliegende Arbeit

Gl 6.1 für die kombinierten Deformationspotentiale von Leitungs- und Valenzbandzuständen des Energieabstands $L = E(\eta_A, T)$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \eta_\lambda} \right)_{\eta'_\lambda, t_R, T} = \varepsilon_\lambda^m = \varepsilon_\lambda^s + \varepsilon_R^g R_{R\lambda} \quad (6.3)$$

wobei wieder symmetriererhaltende Dehnungen $\eta_A = \eta_a, \eta_c, \eta_R$ vorausgesetzt sind.

Für Druckkoeffizienten $\frac{\partial L}{\partial t_\lambda}$ folgt unter derselben Bedingung

$$\frac{\partial L}{\partial t_\lambda} = \sum_\mu \varepsilon_\mu^m s_{\mu\lambda}^m \quad (6.4)$$

denn es ist

$$\frac{\partial L}{\partial t_\lambda} = \sum_A \varepsilon_A^g s_{A\lambda}^g = \sum_\mu \varepsilon_\mu^m s_{\mu\lambda}^m + \varepsilon_R^g (s_{R\lambda}^g - \sum_\mu R_{R\mu} s_{\mu\lambda}^g)$$

und der zweite Term verschwindet wegen (s.Tab. 6.1b)

$$s_{R\lambda}^g = \sum_\mu R_{R\mu} s_{\mu\lambda}^g.$$

Für hydrostatischen Druck p lauten die generalisierten Spannungs-Dehnungsrelationen wegen $t_a = 2t_1$ und $t_c = t_3$ [29] und wegen $p = -t_1 = -t_2$

$$\begin{aligned} \eta_a &= -2s_{aa}^g p - s_{ac}^g p \\ \eta_c &= -2s_{ac}^g p - s_{cc}^g p \\ \eta_R &= -2s_{Ra}^g p - s_{Rc}^g p \end{aligned}$$

und demgemäß ergibt sich für den hydrostatischen Druckkoeffizienten analog zu (6.4):

$$\frac{\partial E}{\partial p} = - \left(2 \frac{\partial E}{\partial t_a} + \frac{\partial E}{\partial t_c} \right) \quad (6.5)$$

6.2 Thermische Gitterausdehnung in quasiharmonischer Näherung [13]

In quasiharmonischer Näherung entwickelt man die potentielle Energie Φ des Gitters nach den Auslenkungen q_i (kartesische Koordinaten) um die mittleren Atomlagen x_i bis zum quadratischen Glied:

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_2 ; \quad \Phi_0 = \Phi(x_i), \quad \Phi_2 = \frac{1}{2} \sum_{k,l} \Phi_{kl}(x_i) q_k q_l$$

(6.6)

$\Phi_{kl}(x_i)$: Kopplungskonstanten zweiter Ordnung

Dabei enthalten die mittleren Atomlagen x_i im Unterschied zu den statischen Atomorten $\tilde{x}_i$, um die man in harmonischer Näherung entwickelt, durch Rotationsinvarianz induzierte anharmonische Beiträge (einige Φ_{kl} hängen auf Grund der Rotationsinvarianz der potentiellen Energie Φ von Kopplungskonstanten Φ_{klm} dritter Ordnung ab), so daß die durch Diagonalisierung von Φ_{kl} bestimmten Phononfrequenzen $\omega(\vec{k}, \nu)$ im Unterschied zur harmonischen Näherung von Gitterdilatationen beeinflußt werden und als Folge die Gitterparameter temperaturabhängig werden:

Aus (6.6) und mit

$$F = -kT \ln \text{Sp} \exp\left(-\frac{1}{kT} H\right)$$

F: Freie Energie als Funktion der Gitterkonstanten und der Temperatur

H: Hamiltonfunktion

k: Boltzmannfaktor

folgt wie in harmonischer Näherung [13]

$$F = \Phi_0 + F_v, \quad \text{mit} \quad F_v = kT \sum_{\vec{k}, \nu} \ln \left\{ 2 \sinh \left(\frac{1}{2kT} \hbar \omega(\vec{k}, \nu) \right) \right\},$$

wobei aber in quasiharmonischer Näherung der Vibrationsanteil F_v über die $\omega(\vec{k}, \nu)$ - und damit über die x_i in $\Phi_{kl}(x_i)$ - von Dehnungen $\eta_i = \frac{\Delta x_i}{x_i}$ abhängt:

$$\frac{\partial F}{\partial \eta_i} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, \nu} \frac{\partial \ln \omega^2(\vec{k}, \nu)}{\partial \eta_i} \epsilon(\vec{k}, \nu)$$

$\epsilon(\vec{k}, \nu) = \hbar \omega (n + 1/2)$ ist der Energieinhalt der Mode $(\vec{k}, \nu)$ (n : Phononbesetzungszahl). Unter Verwendung der thermischen Gleichgewichtsbedingung [13]

$$\eta_i(T) = \frac{1}{NV} \sum_j s_{ij} (V_z t_j - \frac{\partial F}{\partial \eta_j})$$

V : Volumen der Einheitszelle

N^z : Anzahl der Einheitszellen

t_j : Die der Dehnung η_i nach dem Hooke'schen Gesetz zugeordneten Zugspannungen

folgt für die thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_i = \frac{\partial \eta_i}{\partial T}$:

$$\alpha_i(T) = -\frac{1}{2NV} \sum_j s_{ij} \sum_{\vec{k}, \nu} \frac{\partial \ln \omega^2(\vec{k}, \nu)}{\partial \eta_j} \frac{\partial \epsilon(\vec{k}, \nu)}{\partial T} \quad (6.7)$$

$$\frac{\partial \epsilon(\vec{k}, \nu)}{\partial T} = C(\vec{k}, \nu)$$

ist der Beitrag der Mode $(\vec{k}, \nu)$ zur spezifischen Wärmekapazität C des Kristallgitters:

$$C(\vec{k}, \nu) = k(\hbar \omega / kT)^2 \frac{\exp(\hbar \omega / kT)}{(\exp(\hbar \omega / kT) - 1)^2} \quad (6.8)$$

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial \ln \omega^2(\vec{k}, \nu)}{\partial \eta_j} = \gamma_j(\vec{k}, \nu) \quad (6.9)$$

sind die Normalmoden-Grüneisenparameter, als Maß für die druckabhängigkeit der Phononenergien. Aufsummiert über die spektrale Verteilung der thermisch angeregten Phononen ergeben sich daraus die Grüneisenfunktionen:

$$\frac{1}{C} \sum_{\vec{k}, \nu} \gamma_j(\vec{k}, \nu) C(\vec{k}, \nu) = \gamma_j \quad (6.10)$$

γ_j : Grüneisenfunktionen
 $\gamma_j^1(\vec{k}, \nu)$: Grüneisenparameter der Normalmoden $(\vec{k}, \nu)$
 C_j^1 : Spezifische Wärmekapazität des Kristallgitters
 $C(\vec{k}, \nu)$: Beitrag der Mode $(\vec{k}, \nu)$ zu C

Mit diesen Definitionen folgt für die thermischen Ausdehnungskoeffizienten in quasiharmonischer Näherung:

$$\begin{aligned} a_1(T) &= \frac{1}{NV_Z} \sum_j s_{ij} \sum_{\vec{k}, \nu} \gamma_j(\vec{k}, \nu) C(\vec{k}, \nu) \\ &= \frac{C}{NV_Z} \sum_j s_{ij} \gamma_j \end{aligned} \quad (6.11)$$

Oberhalb der Debyetemperatur θ_D haben alle $\gamma_j(\vec{k}, \nu)$ denselben Gewichtungsfaktor $C(\vec{k}, \nu) = k$, so daß die thermischen Ausdehnungskoeffizienten a_1 temperaturunabhängig werden. In guter Näherung kann man dann in (6.11) über die Phononfrequenzen mitteln [13]:

$$\gamma_j(\vec{k}, \nu) = -\frac{1}{2} \frac{\partial \ln \omega^2(\vec{k}, \nu)}{\partial \eta_j}, \quad \overline{\omega^2} = \int \omega^2 z(\omega) d\omega \quad (6.12)$$

$z(\omega)$: Phonon-Zustandsdichte

Bei $T < \theta_D$ können dagegen stark voneinander abweichende Grüneisenparameter für Normalmoden $(\vec{k}, \nu)$ verschiedener Energie drastische Änderungen im Temperaturverhalten der a_1 hervorrufen [37], die bei einer Mittelung nach (6.12) nicht erfaßt würden.

Im "general regime" gilt analog zu Gl 6.11 für das Se-Te-Gitter[33]

$$\begin{aligned} a_A^g &= \frac{1}{NV_Z} \sum_B s_{AB}^g \sum_{\vec{k}, \nu} \gamma_B^g(\vec{k}, \nu) C(\vec{k}, \nu) \\ (A, B &= a, c, R) \end{aligned} \quad (6.13)$$

Zum Schluß möchte ich all denen danken, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben. Mein Dank gilt insbesondere Herrn Prof. Dr. J. Stuke für die Möglichkeit, die Arbeit am ehemaligen Physikalischen Institut II **beginnen zu können**, und für das fördernde Interesse, das er ihr entgegenbrachte. Besonderen Dank schulde ich Herrn Prof. Dr. G. Weiser für zahlreiche klärende Diskussionen und für seinen zur Überwindung experimenteller Rückschläge ermunternden Beistand. Für die sorgfältige und rasche Anfertigung der Druckapparatur und der Vorrichtungen zum Ausrichten und Zurechtschneiden der Kristallproben bin ich ferner den Herren G. Gerber und M. Wisker dankbar.

Literaturverzeichnis

- [1] Zusammenfassende Berichte:
W. PAUL, Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi", Varenna, Course XXXIV, Academic Press, New York-London, p. 257, 1966
F.H. POLLAK, Proceedings of the Tenth International Conference on the Physics of Semiconductors, Cambridge, p. 407, 1970
- [2] W.E. ENGELER, H. FRITZSCHE, M. GARFINKEL, and J.J. TIEMANN, Phys. Rev. Letters 14, 1069 (1965)
- [3] I. BALSLEV, Phys. Rev. 143, 636 (1966)
- [4] F.H. POLLAK and M. CARDONA, Phys. Rev. 172, 816 (1968)
- [5] I. BALSLEV, Solid State Commun. 5, 315 (1967)
- [6] J.E. ROWE, M. CARDONA, and F.H. POLLAK, Solid State Commun. 6, 239 (1967)
- [7] M. GRYNBERG, Phys. Stat. Sol. 27, 265 (1968)
- [8] S. TUTIHASI and I. CHEN, Phys. Rev. 158, 623 (1967); Solid State Commun. 5, 255 (1967)
- [9] W. HENRION, Phys. Stat. Sol. 20, K145 (1967); 22, K33 (1967)
- [10] G. WEISER and J. STUKE, Phys. Stat. Sol. (b) 45, 691 (1971)
- [11] W. LINGELBACH, J. STUKE, G. WEISER, and J. TREUSCH, Phys. Rev. B 5, 243 (1972)
- [12] T.O. TUOMI, Phys. Stat. Sol. 38, 623 (1970)
- [13] G. LEIBFRIED and W. LUDWIG, Solid State Phys. 12, 275 (1961)
- [14] Zusammenfassende Berichte:
B.O. SERAPHIN, Semiconductors and Semimetals IX, Academic Press 1971
M. CARDONA, Festkörperprobleme X, Vieweg, Braunschweig 1970, p. 125
- [15] G. WEISER, Surface Science 37, 175 (1973)
- [16] R. FISCHER, Phys. Rev. B 5, 3087 (1972)

- [17] G. WEISER, Dissertation, Marburg 1969
- [18] W. LINGELBACH, Diplomarbeit, Marburg 1971
- [19] J. TREUSCH and R. SANDROCK, Phys. Stat. Sol. 16, 487 (1966)
- [20] B. KRAMER and P. THOMAS, Phys. Stat. Sol. 26, 151 (1968)
- [21] R. SANDROCK, Phys. Rev. 169, 642 (1968)
- [22] V.Y. KRISHCHUNAS, M.P. MIKALKEVICHYUS, and A.Y. SHILEIKA, Sov. Phys-Sol. State 8, 2080 (1966)
- [23] H.L. SUCHAN, S. WIEDERHORN, and H.G. DRICKAMER, J. Chem. Phys. 31, 355 (1959)
- [24] V.Y. KRISHCHUNAS and M.P. MIKALKEVICHYUS, Sov. Phys.-Sol. State 8, 2750 (1967)
- [25] K.H. HERRMANN and J. PUHLMANN, Phys. Stat. Sol. 29, 193 (1968)
- [26] Y.P. VARSHNI, Physica 34, 149 (1967)
- [27] M.B. PANISH and H.C. CASEY, J. Appl. Phys. 40, 163 (1969)
- [28] Y.F. TSAY, B. GONG, S.S. MITRA, and J.F. VETELINO, Phys. Rev. B 6, 2330 (1972)
- [29] T.H.K. BARRON, T.G. GIBBONS, and R.W. MUNN, J. Phys. C 4, 2805 (1971)
- [30] T. NAKAYAMA and A. ODAJIMA, J. Phys. Soc. Japan 33, 12 (1972)
- [31] T. NAKAYAMA, Y. IKEDA, and A. ODAJIMA, J. Phys. Soc. Japan 30, 885 (1971)
- [32] T. NAKAYAMA and A. ODAJIMA, J. Phys. Soc. Japan 34, 732 (1973)
- [33] T.G. GIBBONS, Phys. Rev. B 7, 1410 (1973)
- [34] P. UNGER and P. CHERIN, Physics of Selenium and Tellurium, Ed. W.C. COOPER, Pergamon Press, Oxford 1969 (p.223)
- [35] P. GROSSE, Springer Tracts in Modern Physics 48, Ed. G. HÖHLER, Berlin 1969
- [36] R. ENDERLEIN and H. HACHE, Phys. Stat. Sol. (b) 60, 739 (1973)
- [37] A. BIENENSTOCK and G. BURLEY, J. Phys. Chem. Sol. 24, 1271 (1963)
- [38] M. BORN and K. HUANG, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Clarendon Press, Oxford 1954

- [39] W. RICHTER, J.B. RENUCCI, and M. CARDONA, Phys. Stat. Sol (b) 56, 223 (1973)
- [40] J. STUKEL, Physics of Selenium and Tellurium, Ed. W.C. COOPER, Pergamon Press, Oxford 1969, p.3
- [41] G. LUCOVSKY, Phys. Stat. Sol. (b) 49, 633 (1972)
- [42] J. MORT, J. Appl. Phys. 38, 3414 (1967)
- [43] J.L. MALGRANGE, G. QUENTIN and J.M. THUILLER, Phys. Stat. Sol. 4, 139 (1964)
- [44] M. STRAUMANIS, Zs. Kristallogr. 102, 432 (1940)
- [45] T. STUBB, Recent Advances in Selenium Physics, Ed. European Selenium-Tellurium Committee, Pergamon Press, Oxford 1964, p.53
- [46] S.I. NOVIKOVA, Sov. Phys.-Sol. State 10, 2723 (1969)
- [47] H. IBACH and R. RUIN, Phys. Stat. Sol. 41, 719 (1970)
- [48] J.U. ARNOLD and P. GROSSE, Phys. Stat. Sol. 28, K93 (1968)
- [49] W. RICHTER und T. FJELDLY, Verh. DPG 8, 635 (1974)
- [50] W. FUHS, M. MILLEVILLE und J. NIKLAS, Verh. DPG 8, 635 (1974)
- [51] M. POWELL and P. MARTELL, Proceedings of the Tenth International Conference on the Physics of Semiconductors, Cambridge, Mass. 1970
- [52] B. LASSIER, M. KAY, and W.C. HAMILTON, wird veröffentlicht, zitiert in [32]
- [53] A. AXMANN and W. GISSLER, Phys. Stat. Sol. 19, 721 (1967)
- [54] K. VEDAM, D.L. MILLER, and R. ROY, J. Appl. Phys. 37, 3432 (1966)
- [55] BENOIT a la GUILLAUME and J.M. DEBEVER, Physics of Quantum Electronics, p. 397, 1966
- [56] M. v.ORTENBERGER and R. RANVAUD, Sol. State Commun. 13, 333 (1973)
- [57] M. OCHEL, Doktorarbeit, Berlin 1971, zitiert in [36]
- [58] C. WEIGEL and J.W. CORBETT, Phys. Stat. Sol. (b) 59, K115 (1973)

- [59] C. WEIGEL, R.P. MESSMER, and J.W. CORBETT, Phys. Stat. Sol. (b) 57, 455 (1973)
- [60] H.W. BÜHREN, Diplomarbeit, Universität Köln 1968, zitiert in [35]
- [61] R. HERWIG, J. STUKE, and G. WEISER, Phys. Stat. Sol. (b) 61, 521 (1974)
- [62] W. BEYER, H. MELL, and J. STUKE, Phys. Stat. Sol. (b) 45, 153 (1971)
- [63] A. RADKOWSKY, Phys. Rev. 78, 749 (1948)
- [64] H.Y. FAN, Phys. Rev. 78, 808 (1948); 82, 900 (1951)
- [65] T. MUTO and S. OYAMA, Progr. theor. Phys. 5, 833 (1950)
- [66] C. Keffer, T.M. Hayes, and A. BIENENSTOCK, Phys. Rev. B 2, 1966 (1970)
- [67] C.S. GÜNZLER and A. BIENENSTOCK, Phys. Rev. B 8, 4655 (1973)
- [68] C. Keffer, T. HAYES, and A. BIENENSTOCK, Phys. Rev. Lett. 21, 1676 (1968)
- [69] Y.W. TSAY and M.L. COHEN, Phys. Rev. B 4, 1254 (1971)
- [70] H. BROOKS and S.C. YU, unveröffentlicht; S.C. YU, Doktorarbeit, Harvard University 1964, zitiert in [66-69]
- [71] E. ANTONCIK, Czech. J. Phys. 5, 449 (1955)
- [72] H.D. VASILEFF, Phys. Rev. 105, 441 (1957)
- [73] E.N. ADAMS, Phys. Rev. 107, 671 (1957)
- [74] W. DESORBO, J. Chem. Phys. 21, 1144 (1953)
- [75] M. KASTNER, Phys. Rev. Lett. 28, 355 (1972)
- [76] M. SCHLÜTER, Verh. DPG 3, 340 (1973)
- [77] L.D. LAUDE, M. CARDONA, and F.H. POLLAK, Phys. Rev. B 1, 1436 (1970)
- [78] T. DOI, K. NAKAO, and H. KAMIMURA, J. Phys. Soc. Japan 28, 36 (1969)
- [79] W. PAUL, Phys. Chem. Sol. 8, 196 (1959); J. Appl. Phys. 32, 2082 (1961)
- [80] J.U. ARNOLD, Dissertation, Köln 1974

Lebenslauf

Am 31. Mai 1943 wurde ich als Sohn des kaufmännischen Angestellten Jakob Lingelbach und seiner Ehefrau Maria geb. Otto in Marburg/Lahn geboren. Nach Besuch der Volksschule trat ich in das hiesige Gymnasium Steinmühle ein und bestand dort im Februar 1964 die Reifeprüfung.

Im Wintersemester 1965/66 nahm ich an der Philipps-Universität in Marburg das Physik-Studium auf und legte im Oktober 1967 die Diplom-Vorprüfung und im November 1969 die Fächerprüfung ab. Danach begann ich am Physikalischen Institut unter der Leitung von Prof. Dr. J. Stuke mit der Diplomarbeit, erhielt im Juni 1971 das Diplom und arbeite seitdem an der vorliegenden Dissertation.

